ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 AVRIL 1958.

PRÉSIDENCE DE M. Paul MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès survenu à Cambridge (Massachusetts), le 19 septembre 1957, de M. **Reginald Aldworth Daly**, Correspondant pour la Section de Géologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Charles Jacob**.

MAGNÉTISME. — *Sur les effets d'un couplage entre grains ferromagnétiques doués d'hystérésis*. Note (*) de M. **Louis Néel**.

L'auteur examine les propriétés d'un ensemble de couples formés chacun de deux grains ferromagnétiques interagissants et montre que, selon la nature des cycles d'hystérésis décrits, l'aimantation acquise à la deuxième application d'un champ H n'est pas, comme dans les modèles habituels, nécessairement égale à l'aimantation donnée par la première application : elle peut être plus petite ou plus grande.

Il est possible d'expliquer l'hystérésis ferromagnétique à partir d'un modèle formé d'un ensemble de grains indépendants les uns des autres possédant chacun un cycle d'hystérésis rectangulaire et symétrique : chaque grain est ainsi caractérisé par un moment magnétique à saturation a et un champ critique c. L'ensemble est défini par une certaine fonction de répartition M donnant le moment à saturation $\mathrm{M}dc$ des grains dont le champ critique est compris entre c et $c + dc$. Du point de vue physique, les grains élémentaires correspondent par exemple à des grains anisotropes, suffisamment petits pour être monodomaines, dont la direction d'énergie minimale est parallèle à la direction du champ magnétique appliqué.

Un tel modèle, séduisant par sa simplicité, permet en adoptant une

fonction de répartition convenable, de représenter assez bien les phénomènes dans le domaine des aimantations élevées. Par contre, il n'obéit pas aux deux lois de Rayleigh relatives aux propriétés dans les champs faibles vis-à-vis du champ coercitif.

Pour rendre compte de ces deux lois, il faut adopter le modèle constitué d'un ensemble de grains à cycles dyssymétriques et à champs critiques ascendant c_1 et descendant c_2 différents, proposé initialement par P. Weiss et J. de Freudenreich (1), repris par F. Preisach (2), puis par L. Néel (3). Un tel modèle est bien supérieur au précédent pour expliquer les propriétés magnétiques dans tout le domaine des aimantations et des champs : c'est d'ailleurs normal puisqu'on dispose alors d'une fonction de répartition $M(c_1, c_2)$ à deux variables au lieu d'une.

Du point de vue physique, pour justifier l'existence de grains à cycles dyssymétriques, il est nécessaire d'introduire des interactions entre les grains (4) : lorsqu'un grain, de champ critique c, subit de la part de son entourage des actions équivalentes à un champ magnétique h, tout se passe comme si le grain considéré possédait un cycle dyssymétrique dont les champs critiques seraient $c-h$ et $-c-h$. Mais il est bien évident que le champ de couplage h doit dépendre de l'état d'aimantation de l'ensemble des grains de sorte que les champs critiques d'un grain donné ne peuvent pas être considérés comme des constantes. L'ensemble des grains à cycles dyssymétriques envisagé plus haut ne correspond donc à aucun modèle physique. C'est seulement dans les cas où l'on se borne à étudier les effets de faibles variations du champ magnétique autour de l'origine et où h peut en première approximation être considéré comme constant, qu'on peut établir une correspondance correcte entre un modèle à grains dyssymétriques et un ensemble de grains réels en interaction.

Comme les propriétés d'un ensemble de grains en interaction paraissent *a priori* extrêmement difficiles à traiter rigoureusement, nous nous proposons dans une première étape d'examiner les propriétés d'un ensemble de *couples*, indépendants les uns des autres, formés chacun de deux grains en interaction. Étant donné les deux grains d'un couple, de moments a et a', la manière la plus simple d'introduire une interaction consiste à supposer que le premier grain exerce sur le second un champ magnétique $+na$ ou $-na$ et que le second grain exerce sur le premier un champ $+na'$ ou $-na'$, selon le signe $+$ ou $-$ du moment magnétique du grain agissant considéré.

L'image physique la plus simple d'un tel couplage est celle d'interactions dipolaires magnétiques. Le signe et la valeur du coefficient n de couplage dépend de l'orientation de la ligne joignant les centres des deux grains par rapport à la direction d'énergie minimale supposée la même pour les deux grains. Avec ce modèle on peut s'attendre à ce que les champs coer-

citifs c et c' des deux grains soient de l'ordre de a et de a', ainsi qu'à des valeurs de n qui, en valeur absolue, soient de l'ordre de l'unité pour des grains au contact. En outre, la valeur moyenne de n doit être à peu près nulle.

Nous décrirons dans une Note ultérieure une méthode simple et générale pour tracer les cycles d'hystérésis de ces couples : en voici les résultats. Les cycles sont symétriques par rapport à l'origine et appartiennent à l'un des six types A, A', B, C, C', K représentés sur la figure 1 où les abscisses des points P, Q, R, S, T possèdent les valeurs $OP = c - na'$; $OQ = c' - na$; $OR = -c - na'$; $OS = -c' - na$; $OT = -OS$ pour le type A' et $OT = -OR$ pour le type A. Les ordonnées des points M et N valent $OM = a + a'$ et $ON = a' - a$. Les parties verticales des cycles correspondent à des trajets irréversibles dans le sens des flèches. En réalité, les couples peuvent aussi se présenter sous des états magnétiques instables qui disparaissent après une première aimantation à saturation : nous ne les avons pas représentés ici.

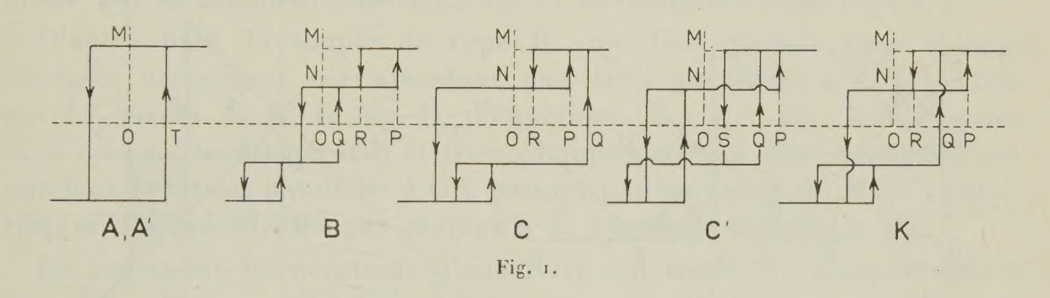


Fig. 1.

Pour des valeurs données de a et de a' et en supposant $a < a'$, les types de cycles dépendent des valeurs de c et de c'. Les types correspondant aux différentes régions du plan (c, c') sont indiqués sur la figure 2 a pour les couplages positifs $(n > 0)$ et sur la figure 2 b pour les couplages négatifs $(n < 0)$. Sur ces deux figures on a $OF = OF' = |n|(a' - a)$; $OG = OG' = |n|(a' + a)$; les droites qui passent par F, F', G, G', sont parallèles à la première bissectrice. A part les cycles A et A' dont la forme est classique, les autres cycles possèdent des formes complexes, symétriques dans l'ensemble, mais contenant des sous-cycles dyssymétriques. Les propriétés d'un ensemble de couples participent ainsi à la fois des propriétés d'un ensemble de grains symétriques et de celles d'un ensemble de grains dyssymétriques.

C'est ainsi que l'aimantation rémanente anhystérétique, obtenue en superposant un champ alternatif décroissant à un champ continu positif très petit, est égale à $a + a'$ pour les cycles A et A', à $a' - a$ pour les cycles B, C, K et à $a - a'$ pour les cycles C'. La susceptibilité anhystéré-

tique initiale d'un ensemble de couples est donc infinie, comme celle d'un ensemble de grains à cycles symétriques du type classique.

Considérons maintenant les propriétés dans les champs faibles d'un ensemble de couples. Prenons par exemple, pour des couplages négatifs ($n < 0$), les cycles du type C′ correspondant à des valeurs très petites de n et de c'. Après désaimantation dans un champ alternatif décroissant jusqu'à zéro, l'aimantation rémanente, égale en valeur absolue à $a' - a$, possède des probabilités égales d'être positive ou négative. Dans le premier cas, le cycle de type C′ se comporte, vis-à-vis de petites variations du champ magnétique autour de zéro, comme un cycle symétrique de champ coercitif c' et de moment a' soumis à un champ additionnel fixe $+ na$; dans le second cas, ce même cycle de type C′ se comporte dans les mêmes conditions comme un cycle symétrique identique au précédent mais soumis à un champ additionnel fixe $- na$.

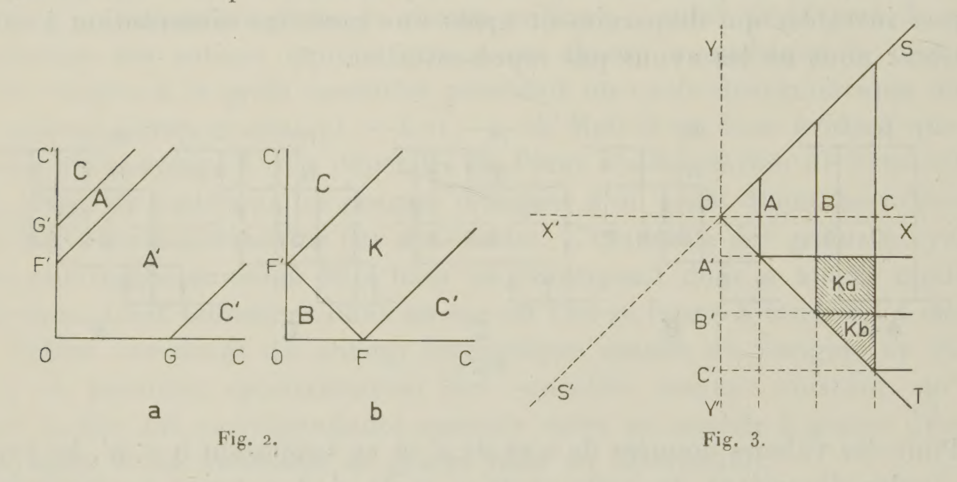


Fig. 2. Fig. 3.

Il en résulte qu'un ensemble de cycles du type C′, tels que les valeurs de c' et de n soient uniformément distribuées au voisinage de $c' = 0$ et autour de $n = 0$, possède vis-à-vis de petites variations du champ magnétique autour de zéro, des propriétés analogues à celles d'un ensemble de cycles dyssymétriques [3] : il obéit donc en particulier aux deux lois de Rayleigh. Le même raisonnement s'applique aux cycles de type C. Quant aux autres cycles de type A, A′, B ou K, leur contribution aux variations d'aimantation dans les champs faibles est négligeable vis-à-vis de la contribution des cycles des types C et C′.

Ces différentes remarques suggèrent qu'il doit être possible de représenter dans d'excellentes conditions l'hystérésis d'une substance ferromagnétique réelle au moyen d'un ensemble de couples en interaction. Pour ajuster les propriétés du modèle à celles du réel, on dispose d'une fonction de distribution M qui dépend maintenant d'au moins trois variables indépendantes, par exemple c, n et $a' - a$. C'est un problème

intéressant mais compliqué que nous réservons pour une discussion ultérieure.

Un autre point qui paraît beaucoup plus intéressant va nous retenir maintenant : celui des propriétés de certains couples du type K soumis à des cycles d'aimantation entre les champs limites H et H′. Nous partons de l'état initial obtenu par désaimantation dans un champ alternatif décroissant jusqu'à zéro. L'aimantation rémanente d'un couple dans un champ nul est nulle en moyenne, car elle possède des chances égales de prendre la valeur $ON = a' - a$ ou la valeur opposée — ON. Les conditions extérieures, correspondant aux différents cycles d'aimantation qu'il est possible de décrire, correspondent dans chaque cas à un point P d'un plan XOY (*fig.* 3), de coordonnées rectangulaires $OX = H$ et $OY = H'$. Pour simplifier cet exposé, nous nous limitons ici exclusivement aux cas où H′ est compris entre + H et — H, H étant supposé positif et représentant le premier champ appliqué après la désaimantation : les points représentatifs P sont alors situés à l'intérieur du quadrant limité par la première bissectrice OS et la deuxième bissectrice OT.

D'autre part, le couple de type K considéré possède trois champs critiques ascendants correspondant aux trois parallèles à OY passant par les points A, B, C (*fig.* 3), d'équations $X = c + na'$, $X = c' - na$, $X = c - na'$ (n est négatif) et trois champs critiques descendants correspondant aux trois parallèles à OX passant par les points A′, B′, C′, symétriques des précédentes par rapport à la deuxième bissectrice OT.

En reprenant les notations d'une Note antérieure ([5]), nous désignons par $j(H_1, H_2, \ldots, H_k)$ l'aimantation d'un couple obtenue en donnant successivement au champ les valeurs $H_1, H_2, \ldots, H_k$, à partir de l'état initial moyen obtenu comme cela a été précisé plus haut. On sait que les cycles d'aimantation du type classique sont *fermés*, c'est-à-dire qu'ils obéissent aux relations

$$j(H) = j(H, H', H) = \ldots \quad \text{et} \quad j(H, H') = j(H, H', H, H') = \ldots.$$

Il en est de même ici, pourvu que le point P soit à l'intérieur du quadrant SOT et en dehors des deux régions hachurées Ka et Kb (*fig.* 3). Lorsque le point P tombe à l'intérieur de ces deux régions des propriétés nouvelles apparaissent.

La région Ka est limitée par les quatre droites passant par B, C, B′ et A′. Quand le point P est à l'intérieur on constate que $j(H) = a'$, $j(H, H') = a' - a$ et $j(H, H', H) = a' - a$. Pour les cycles suivants on retombe sur les mêmes valeurs. Ainsi, pour les cycles du domaine Ka, $j(H, H', H)$ est inférieur à $j(H)$. C'est une propriété nouvelle et tout à fait remarquable qui n'avait pas d'équivalent dans les modèles utilisés

antérieurement. Remarquons que les cycles du domaine Ka sont essentiellement dyssymétriques.

La région Kb est limitée par les deux droites passant par C et par B′ ainsi que par OT. Quand le point P est à l'intérieur, on constate que $j(\mathrm{H}) = a'$, $j(\mathrm{H}, \mathrm{H}') = -a' - a$ et $j(\mathrm{H}, \mathrm{H}', \mathrm{H}) = a' + a$. Cette fois-ci, la deuxième aimantation dans le champ H, $j(\mathrm{H}, \mathrm{H}', \mathrm{H})$ est supérieure à la première aimantation $j(\mathrm{H})$. C'est également une propriété nouvelle et remarquable, étrangère aux modèles utilisés antérieurement. Remarquons que les cycles du domaine Kb sont des cycles symétriques ou presque symétriques.

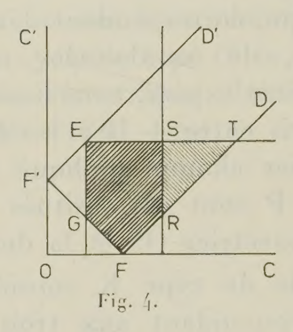


Fig. 4.

Lorsqu'on a affaire à un ensemble de nombreux couples, le cycle résultant n'est généralement pas fermé; l'aimantation résultante de l'ensemble (symbolisée par la majuscule J) est généralement telle que J (H, H′, H) soit différent de J (H), mais le signe de la différence dépend des valeurs de H et de H′, ainsi que de l'allure de la fonction M de distribution. Toutefois dans le cas de cycles symétriques, décrits entre + H et — H, correspondant aux points de la bissectrice OT, le cycle d'un couple donné *peut* appartenir au type Kb mais n'appartient jamais au type Ka. Pour l'ensemble des couples on a donc nécessairement $\mathrm{J}(\mathrm{H}, -\mathrm{H}, \mathrm{H}) > \mathrm{J}(\mathrm{H})$. De la même manière, pour des cycles dyssymétriques décrits entre H et O et correspondant aux points de l'axe OX, les cycles élémentaires n'appartiennent jamais au type Kb (car $-c' + na$ est essentiellement négatif) mais peuvent appartenir au type Ka (lorsque $c + na'$ est négatif) : pour l'ensemble des couples, on a donc nécessairement $\mathrm{J}(\mathrm{H}, \mathrm{O}, \mathrm{H}) < \mathrm{J}(\mathrm{H})$.

Considérons pour préciser un ensemble de couples à couplage négatif correspondant à des valeurs données de a, de a' et de n, où c et c' peuvent prendre toutes les valeurs possibles : à chaque couple correspond un point du plan (c, c'), dans la figure 4. Les couples du type K correspondent alors aux points situés à l'intérieur du rectangle DFF′D′ ($\mathrm{OF} = \mathrm{OF}' = na - na'$). On montre aisément que les points de ce rectangle qui satisfont à la condition $\mathrm{J}(\mathrm{H}, -\mathrm{H}, \mathrm{H}) > \mathrm{J}(\mathrm{H})$, relative aux cycles symétriques, sont les points situés à droite de la droite EG d'équation $c = \mathrm{H} + na'$ et au-dessous

de la droite ET d'équation $c' = H + na$ (*fig.* 4). Ce sont les points situés à l'intérieur du quadrilatère hachuré EGFT. L'existence de cycles non fermés nécessite la présence de couples formés de grains de volumes différents ($a \neq a'$).

On peut montrer également que les points qui satisfont à la condition $J(H, O, H) < J(H)$, relative aux cycles dyssymétriques, sont les points du quadrilatère EGFT satisfaisant à la condition supplémentaire d'être à gauche de la droite SR d'équation $c = -na'$: ce sont donc les points situés à l'intérieur du pentagone EGFRS. Comme ce pentagone ne constitue qu'une partie du quadrilatère EGFT, il en résulte que les cycles résultants satisfont à l'inégalité :

$$J(H, -H, H) - J(H) > J(H) - J(H, O, H).$$

Il serait intéressant de connaître l'ordre de grandeur de la différence $J(H, -H, H) - J(H)$, par rapport à l'aimantation à saturation. Pour répondre, il faut connaître la fonction de répartition dont pour le moment nous ignorons complètement l'allure : disons simplement que des valeurs de 2 à 5 % paraissent raisonnables.

Il s'agit maintenant de savoir si ces phénomènes, particuliers aux couples de grains en interaction, correspondent à des faits observables dans les cycles d'hystérésis des substances réelles. Nous ne discuterons pas ce point aujourd'hui mais d'ores et déjà il apparaît qu'un certain nombre d'anomalies observées par Nguyen Van Dang [6] sur les tout premiers cycles, au cours des études approfondies qu'il a consacrées aux phénomènes de reptation, paraissent devoir être identifiées aux anomalies que nous venons d'étudier.

Remarquons que les cycles du type C' sont susceptibles d'acquérir une aimantation thermorémanente *négative*, ajoutant ainsi un nouveau mécanisme à ceux que nous connaissons déjà [7].

(*) Séance du 9 avril 1958.

[1] *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 42, 1916, p. 449.
[2] *Z. Physik*, 94, 1935, p. 277.
[3] *Cah. Phys.*, n° 12, 1942, p. 2 et n° 13, 1943, p. 18.
[4] L. Néel, *Appl. Sc. Res.*, 4, 1955, p. 13.
[5] L. Néel, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2668.
[6] *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2357.
[7] L. Néel, *Phil. Mag. Suppl.*, 4, 1955, p. 191.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Le contact frontal du Subbétique entre le massif du Revolcadores et la Sierra Sagra (provinces de Grenade et de Murcie, Espagne).* Note de MM. **Robert Busnardo, Michel Durand Delga** et **Paul Fallot**.

Le charriage du Subbétique à faciès pélagiques, sur le Prébétique à faciès continentaux ou néritiques, défini jadis de Calasparra à Nerpio, s'étend en réalité sur un front de 110 km jusqu'à la Sierra de Duda. L'étude des microfaunes confirme cette extension et l'hétéropisme absolu existant entre les deux séries juxtaposées par un des accidents structuraux majeurs du Midi de l'Espagne.

Entre les régions de Huescar et de Murcie, le front du Subbétique était connu [1] des abords de Calasparra et de Caravaca, à l'Est, jusqu'à Nerpio, à l'Ouest. Au Sud de ce village le Subbétique chevauchant est formé par le vaste massif mal connu du Revolcadores. 25 km plus au Sud-Ouest [1], [2] on connaissait le chevauchement sur le Tertiaire prébétique de la Sierra Sagra et, plus au Sud-Ouest, de la Sierra de Duda.

Mais la continuité du front subbétique entre la Sierra Sagra et Nerpio n'était que supposée à hauteur de la large dépression transversale de la Puebla de Don Fadrique. Les formations tendres emplissant cette dernière étaient rapportées [1] au Lutétien et, avec doute, à l'Éocène supérieur.

Deux brèves excursions en 1956 et 1957 nous ont permis de rectifier ou de préciser ces premières données.

1. *La série stratigraphique de la zone prébétique.* — Dans le secteur défini ci-dessus, le plus méridional des anticlinaux prébétiques, au flanc duquel s'adosse Santiago de la Espada, comprend [3] du Crétacé inférieur continental suivi du Crétacé moyen-supérieur, principalement marin. Ces assises, qui plongent vers le Sud, sont localement revêtues (haut cours du Rio Zumeta) par du Miocène élevé, postérieur à la tectonique essentielle.

Plus au Sud réapparaît le Crétacé à passées sableuses rougeâtres (La Vidriera) et surtout sa partie supérieure constituée par des calcaires zoogènes. Au-dessus vient en légère discordance un Nummulitique très épais qui sera décrit ultérieurement. Il comporte à la base des calcaires compacts ($>$ 300 m) de l'Éocène moyen, plongeant vers le Sud sous plusieurs centaines de mètres d'une sorte de Flysch gris-bleuté à patine brunâtre daté de l'Éocène supérieur. La série se termine (route au Nord de La Puebla) par une cinquantaine de mètres de marnes de l'Oligocène supérieur.

Au kilomètre 4 au Nord-Nord-Ouest de La Puebla, l'Oligocène est surmonté en légère discordance par une dalle de calcaires grisâtres (cotes 1362 et 1329), épaisse d'une dizaine de mètres, attribuable à la base du Miocène. Cette dalle est surmontée par 30 à 50 m (?) de marnes schisteuses gris-jaunâtre, qui ont fourni à leur partie moyenne, environ à 100 m

à l'Ouest de la cote 1319, une abondante microfaune. Selon M. J. Magné, elle appartient au Miocène inférieur (passage au Miocène supérieur) et comprend : *Globorotalia mayeri* (A. R.), *Gl. præmenardii* (A. F.), *Gl.* sp., *Globigerina altispira* (A. F.), *G. bulloides* (F.), *G. conglomerata* (A. F.), *G.* cf. *dissimilis* (R.), *Globigerinoides triloba* (F.), *G. sacculifera* var. *irregularis* (A. F.), *G. bisphærica* (R.), *Orbulina universa* (R.), *O. suturalis* (A. F.), *Globoquadrina quadraria* var. *advena* (A. F.), *G. dehiscens* (R.). Le benthos est pauvre en individus : *Nonion barleanum*, *Elphidium* sp., *Pullenia bulloides*, *Sphæroidina bulloides*, *Plectofrondicularia miocenica*, *Bulimina* sp. p., *Uvigerina rustica*, *Gyroidina* sp., *Cibicides maioricensis*, *C.* sp. p., *Planulina* cf. *renzi*, etc.

Au-dessus de ces marnes et couronnant la cote 1319, viennent, légèrement disharmoniques, 20 à 30 m de calcaires détritiques gris.

Les barres calcaires miocènes, faiblement plissées, se développent de part et d'autre de la route Santiago-La Puebla et paraissent surmontées, au Nord d'Almaciles, par des marnes claires. A la sortie ouest d'El Moral, des marnes analogues ont livré une microfaune qui, selon M. J. Magné, appartient au Miocène inférieur (passage au Miocène supérieur). Très voisine par sa composition de l'association livrée par l'échantillon précédent, elle montre en outre les espèces suivantes : *Globigerina* cf. *dubia*, *Nonion pompilioides*, *Bulimina* cf. *buchiana*, *Bolivina* sp., *Lenticulina* sp., *Karreriella* cf. *subcylindrica*.

La série prébétique comprend ainsi, à hauteur de La Puebla de Don Fadrique, un Crétacé inférieur continental, un Crétacé moyen-supérieur néritique puis, en discordance, un Lutétien calcaire, un Flysch marno-gréseux priabonien, un Oligocène supérieur probablement transgressif et, encore en discordance, des calcaires et marnes du Miocène inférieur et moyen.

2. *La série stratigraphique de la zone subbétique.* — La zone subbétique comporte, elle, un puissant Jurassique calcaire, daté par des faunes alpines jusqu'au Tithonique (à faciès de Cabra). Vient ensuite une épaisse série de marnes feuilletées, souvent très calcaires, datées à la base du Néocomien-Barrémien. Le Crétacé moyen n'est connu que localement, notamment à Fuente Farin (8 km au Sud de Calasparra) où des marnes bleutées, détritiques, à lits calcaires, qui avaient fourni jadis à l'un de nous ([3]) des Ammonites albiennes, viennent de nous livrer une microfaune à *Globigerina washitensis* qui, selon M. J. Sigal, confirme cette attribution stratigraphique.

Au Sud de Caravaca, nous avons observé ([4]) une coupe détaillée des termes les plus élevés de ce complexe marno-calcaire qui comporte du Cénomanien à *Rotalipora*, directement surmonté de Sénonien. Celui-ci, qui débute par une barre (10 m) de calcaires lités à silex, se continue par

environ 250 m de marnes argileuses tendres et claires, comportant vers le haut un épisode détritique. Elles embrassent tous les niveaux du Coniacien au Danien.

Le Sénonien au Sud de Caravaca ne comporte qu'un mince horizon de marnes colorées (« couches rouges »), daté du Santonien, alors que ce faciès est extrêmement développé 50 km plus au Sud-Ouest où l'un de nous ([1]) et R. Bataller l'ont observé au Sud de Velez Blanco. Au Nord-Ouest de cette localité (Sud-Est du Cortijo de la Ramblica), les marnes rouges du talus de la route Topares-Maria nous ont fourni, là encore, une microfaune (*Globotruncana concavata*, *Gl. coronata*, *Gl. lapparenti*, *Gl. linnei*, *Sigalia deflaensis*) certainement santonienne selon M. J. Sigal.

La série marneuse du Sud de Caravaca se poursuit vers le haut, en absolue continuité, par 250 à 300 m d'Éocène comprenant : l'Éocène inférieur, avec un épisode de marno-calcaires et de marnes rougeâtres, le Lutétien et le Priabonien. Viennent ensuite 300 m de marnes blanchâtres à bancs de calcaires gréseux, d'âge oligocène. La série observable s'arrête à l'Oligocène supérieur. Toutefois, non loin de là, des sédiments calcaro-marneux, détritiques, attribués avec doute au Miocène supérieur reposent en discordance sur les terrains secondaires et nummulitiques plissés de la zone subbétique.

Ainsi, le Secondaire et le Nummulitique du domaine subbétique montrent surtout des faciès pélagiques, dans une série stratigraphique presque continue depuis le Trias jusqu'au sommet de l'Oligocène. Ces caractères soulignent l'hétéropisme total de tels sédiments par rapport à ceux qui, aux mêmes époques, se formaient dans le domaine prébétique : dépôts souvent néritiques, voire détritiques, avec des intercalations continentales et d'importantes lacunes de sédimentation.

3. *Le front du chevauchement subbétique entre le Revolcadores et la Sierra Sagra.* Au Nord-Est de La Puebla, les marnes, attribuées plus haut au Miocène et couronnées par une dalle calcaire, s'étendent dans une large partie du bassin de la Rambla de los Caballeros. Elles sont dominées au Nord par les escarpements liasiques de la Sierra de las Cabras, avancée occidentale du massif du Revolcadores, puis, plus à l'Est, par la Cuerda de la Gitana et la Sierra Seca, plus à l'Est encore par les Cerros de los Odres et de las Pedrizas (au Nord d'El Moral). La superposition du Jurassique au Néogène se fait selon une ligne sinueuse suivant sensiblement une courbe de niveau et jalonnée par un chapelet de lentilles écrasées de Trias bariolé à gypse. Le Lias calcaire paraît reposer directement sur ce Trias.

Le contact anormal est nettement inscrit dans la topographie au Nord de la Fuente de la Carrasca et de Cañada de la Cruz, dont les cultures sont établies sur les formations que nous attribuons au Miocène. Il disparaît plus à l'Est sous les dépôts détritiques du Quaternaire et les cônes de

déjection anciens issus du massif du Revolcadores. On en retrouve un jalon dans les collines situées 1 km à l'Ouest d'El Entredicho (cote 1211). 3 km plus à l'Est, vers El Moral, du Trias bariolé apparaît au voisinage de la route. Sous celui-ci, à la sortie ouest de la localité, au Sud de la borne 101 de la route La Puebla-Caravaca, l'un de nous a observé dans un puits des marnes blanches du Miocène inférieur dont la microfaune est énumérée plus haut.

Le front du charriage se recourbe vers le Sud puis vers l'Ouest. Entre El Entredicho et les abords d'Almaciles, les marnes et calcaires probablement miocènes forment toutes les collines dominant au Nord la route de La Puebla. Au Sud de celle-ci, ces dépôts sont masqués par de vastes étendues de cailloutis quaternaires, jusqu'au massif de la Sierra de la Zarza, 5 km au Sud de la route.

Le contact anormal entre Prébétique et Subbétique se dégage de nouveau à l'Ouest d'Almaciles. Les calcaires jurassiques constituent le chaînon allongé du Moralejo au Cerro de los Viejos et au Lobos (1795 m). Coupé en cluses par les barrancos de Campillejos et del Prado, ce chaînon montre, par les rentrants des affleurements au passage des vallées, un contact anormal jalonné par le Trias à gypse. Les marnes subordonnées, à alternances de lits blanchâtres et rougeâtres, diffèrent de l'authentique Miocène. Elles règnent dans les pentes dominant au Sud-Est la Rambla de Campillejos. La route de La Puebla à Caravaca les recoupe au grand tournant du kilomètre 115,5 où elles plongent à 30° Est.

Leur microfaune en ce point en établit l'âge maestrichtien (dét. de M. J. Magné) : *Globotruncana* cf. *conica*, *Gl. fornicata*, *Gl.* cf. *lamellosa*, *Gl. stuarti*, *Gl.* sp., *Gumbelina plummeræ*, *Stensioina* cf. *exsculpta*, *Reussella* sp., etc.

Ces marnes, de faciès subbétique, sont en contact tectonique vers le Nord avec des calcaires gréseux miocènes que recoupe la route. Ils déterminent les hauteurs 1292, 1331 et 1330 au Sud de celle-ci, le massif de los Burreros au Nord et, plus à l'Est, les collines 1228 et 1235 (Nord-Ouest d'Almaciles). En ce dernier secteur, il ne semble pas douteux que les calcaires miocènes s'enfoncent directement sous le Jurassique du flanc nord du Moralejo.

En allant vers l'Ouest, le contact, d'abord masqué par des dépôts détritiques récents autour de La Puebla, réapparaît au Nord du massif du Lobos, dessine un rentrant vers le Sud dans la vallée du Rio Bravatas, et contourne enfin la Sagra où R. Nicklès [2] l'avait bien repéré. Passant au versant nord de la cote 1586 (Nord-Est du Collado de las Víboras), il se prolonge dans les éperons de la Loma del Carillo, puis au versant septentrional de la Sagra vers l'altitude 1800, pour enfin se diriger vers le Sud.

Par les témoins de la Sierra de Moncayo, la masse charriée se prolonge jusqu'à la Sierra de Duda.

Au Nord de la Sagra, sous le Jurassique charrié d'allure tranquille, règne une série marneuse, épaisse de plusieurs centaines de mètres. Primitivement considérée comme lutétienne (1), elle semble, en fait, comporter du Crétacé. Ainsi au pied nord-ouest de la Sagra, environ à 500 m à l'Ouest de la bifurcation du chemin conduisant au Cortijo de la Losa, des marnes bleues ont fourni une microfaune du Maestrichtien supérieur, où M. J. Sigal a reconnu : *Globotruncana caliciformis*, *Gl. citæ*, *Gl. contusa*, *Gl. falsostuarti*, *Gl. gansseri*, *Gl. mayaroensis*, *Gl. stuarti*, *Gl. stuartiformis*, *Rugoglobigerina rugosa pennyi*, *R. rugosa rotundata*, *Bolivinoides draco draco*, *Bolivina incrassata*, des *Gumbelina*, *Gublerina*, *Ventilabrella*, *Stensioina*, etc.

C'est aussi au Sénonien que R. Nicklès a rapporté des assises blanches crayeuses, visibles aux environs du Molino del Batan et de la Ermita située près de ce moulin [(2), p. 232, *fig.* 9 et 10], au flanc oriental de la Sagra. C'est dans ces assises ou à leur voisinage que de Verneuil et Collomb ont signalé jadis (3) des Ammonites et *Micraster* cf. *brevis*.

Ainsi, pour une large part, les marnes formant le soubassement du Jurassique de la Sagra (et de son prolongement vers l'Est, jusqu'à Almaciles) sont attribuables au Crétacé supérieur. Nous ignorons les rapports structuraux exacts de ce Crétacé avec le Miocène plus septentrional qui paraît s'enfoncer sous lui.

4. *Interprétations structurales.* — Notre enquête confirme donc le charriage du Jurassique subbétique sur des assises crétacées ou tertiaires, plus septentrionales. La liaison formelle de la série des Sierras de Duda et Sagra avec celle du Revolcadores se trouve établie, sauf au Sud-Ouest de Nerpio, pour un court tronçon que n'ont point atteint nos récentes investigations. Mais ce tronçon se trouve au Nord du Revolcadores, dont la série stratigraphique est manifestement subbétique et dont l'unité géologique suffit à établir cette liaison.

Le contact frontal du Subbétique, défini jadis sur 60 km, de Calasparra au Sud de Nerpio, est maintenant connu jusqu'à la Sierra de Duda, c'est-à-dire sur 110 km, compte non tenu des sinuosités de ce front.

L'ampleur mesurable du charriage du Subbétique sur le Prébétique, évaluée à 12 km à l'Ouest de Caravaca, est de 15 à 17 km sur les transversales d'Almaciles et d'El Moral. L'allure subhorizontale de la surface de chevauchement implique d'ailleurs un déplacement total bien supérieur à ce chiffre.

Un indice en faveur de notre interprétation est l'existence d'un affleurement de marnes gris-blanchâtre que la route Caravaca-La Puebla coupe au voisinage du Cortijo de la Cruz del Puerto. Ces marnes, de faciès miocène [(1), *pl.* I] mais que nous n'avons pu dater, apparaissent selon toute

vraisemblance en fenêtre sous le Jurassique environnant, ce qui porterait à 24 km la valeur minimum du charriage mesurable.

Un problème reste posé : celui de la signification structurale du complexe marneux appartenant, au moins en partie, au Crétacé supérieur et qu'on observe sous la surface de charriage entre le Rio Raigadas, à l'Ouest de la Sagra, et Almaciles, 22 km plus à l'Est. Ce Crétacé, incontestablement surmonté par le Jurassique charrié, est de faciès pélagique, donc subbétique. Sous réserve de ses rapports avec le Tertiaire autochtone septentrional, il pourrait constituer un paquet de charriage coincé entre Subbétique et Prébétique. Le cas n'est pas unique. A 40 km plus à l'Est, au Nord du Buitre, du Crétacé connu entre le Lias charrié et le Burdigalien autochtone constitue un paquet assimilable à un flanc inverse écrasé.

L'âge du Néogène pose encore des problèmes entre Caravaca et la Sagra. Ainsi, au Nord d'Almaciles, le Miocène est extrêmement tranquille. Si une partie, burdigalienne, paraît antérieure aux charriages, d'autres couches pourraient être transgressives et post-orogéniques. Cette hypothèse, qui reste à vérifier, n'est pas invraisemblable car, sur le méridien du Revolcadores, le Vindobonien transgressif, partiellement marin, s'étale jusqu'à l'Ouest de Los Rollos, à 15 km au Sud-Est d'Almaciles.

Le chevauchement frontal subbétique était tenu pour burdigalien entre Moratalla et Nerpio. Il est possible d'en préciser la date. Près d'El Moral, le Trias qui forme la semelle de l'unité subbétique surmonte des marnes que leur microfaune situe à la partie moyenne du Miocène. Comme, au Sud-Ouest de Caravaca, une molasse à Pectinidés, appartenant vraisemblablement au Miocène supérieur (1) recouvre des plis et des accidents de la nappe subbétique, il s'ensuit que celle-ci a fini de se mettre en place au Miocène moyen ou supérieur.

(1) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient.*, Madrid, 1945.
(2) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 4e série, 4, 1904, p. 223-247.
(3) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient.*, *Inst. Lucas Mallada*, Madrid, 1943.
(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 462-465.
(5) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2e série, 13, 1855-1856, p. 674-728.

ASTRONOMIE. — *Sur l'existence de deux familles cométaires.*

Note de M. **ALEXANDRE DAUVILLIER**.

L'auteur suggère l'existence de deux familles de comètes, de nature chimique différente : l'une, constituée des météorites et issue des Astéroïdes; l'autre, de même nature que les planètes géantes et issue des satellites normaux de Neptune expulsés par la capture de Triton.

La présence du radical CN dans les spectres des têtes cométaires n'a jamais reçu d'explication, car les cyanures sont, spectroscopiquement, inconnus dans le système solaire et les météorites n'en renferment pas. Pour rendre compte de la présence de NH et de CH, F. J. W. Whipple, reprenant en 1949 une suggestion de G. A. Hirn (1889), a suggéré que les noyaux cométaires étaient constitués de glaçons formés par accrétion de molécules : NH_3, CH_4, CO_2, H_2O, ... Cependant, de telles molécules ne peuvent exister à l'état libre dans le système solaire où elles seraient dissociées par les rayonnements de hauts quanta et une telle accrétion pose des problèmes non résolus.

Quant aux radicaux issus de ces molécules, les expériences de H. P. Broïda et de J. R. Pellam, ont montré que, même à 4° K, leur durée de vie ne dépasse pas quelques heures.

Nous pensons que les noyaux cométaires libérant l'ammoniac, les carbures d'hydrogène et le cyanogène, sont formés des débris des anciens satellites normaux de Neptune expulsés par la capture de Triton. On sait que les satellites normaux des planètes géantes, sont des glaçons ayant la même composition chimique que la partie superficielle de ces planètes. Celles-ci montrent la présence de NH_3 et de CH_4. Lorsque leurs satellites normaux ont pris naissance, ces planètes gazeuses à haute température renfermaient les radicaux légers présents dans les taches solaires, soit : C_2, CO, CH, CN, NH et OH. Le refroidissement a amené la formation de suie cosmique C_n, de CO_2, CH_4, NH_3 et H_2O. Les cyanures ont pris naissance par des réactions telles que :

$$2NH_3 + C \rightarrow NH_4CN + H_2,$$

$$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O,$$

$$C_2H_2 + N_2 \rightarrow 2HCN.$$

Les planètes géantes et leurs satellites normaux doivent donc renfermer, outre NH_3 et CH_4, des glaces de H_2O et CO_2 et du cyanure d'ammonium.

Neptune ayant une masse supérieure à celle d'Uranus devait, à l'origine, posséder une famille de satellites normaux analogue. Nous avons montré avec H. Camichel ([1]) comment Triton avait d'abord constitué avec Pluton, une paire de planètes jumelles et comment le passage de ces deux corps célestes au voisinage de Neptune avait perturbé, puis expulsé, les satellites de Neptune et abouti à la capture de Triton. Ce satellite gravite en effet, à 14 rayons de Neptune et les satellites d'Uranus sont distribués entre 7 et 22 rayons planétaires. L'orbite de Triton n'est inclinée que de 19° sur le plan équatorial de Neptune. Ces corps célestes de faible masse, sont demeurés des satellites du Soleil et les perturbations exercées par les planètes géantes en ont fait une famille de comètes. Scindés progressivement par les forces de marée et les effets de dilatation thermique, ils ont pu donner naissance à un grand nombre de noyaux. La masse totale des satellites d'Uranus semble en effet, être de

l'ordre de 10^{24} g, alors que les masses des noyaux cométaires sont estimées être de l'ordre de 10^{15} g.

De tels glaçons s'approchant du Soleil, doivent donner, par évaporation, des effets cométaires d'une très grande intensité et des poussières subissant de très fortes réactions ([2]), qui ne sauraient être attribuées à la pression de la radiation. Il est clair qu'aucun noyau cométaire de ce genre ne saurait donner naissance à des météores ni à des météorites.

Il existerait ainsi deux familles de comètes caractérisées par leur nature chimique. D'une part, les glaçons ci-dessus envisagés, montrant CN, NH, CH; d'autre part, les comètes montrant au périhélie la présence du sodium et du fer, constituées des diverses classes de météorites, accusant les spectres de : N_2, CH, CO et donnant naissance aux averses météoriques et aux bolides. Les gaz occlus dans les météorites pierreuses et les sidérites, sont : CO_2, CO, CH_4, H_2 et N_2. Ces noyaux sont issus des anneaux d'Astéroïdes perturbés par les planètes géantes. Quelques-uns ont été capturés par celles-ci et par Mars en constituant leurs microsatellites irréguliers. La Terre a reçu l'astéroïde ayant provoqué le *Meteor Crater* ainsi que quelques autres.

([1]) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 222; H. Camichel et A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 38.
([2]) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 150.

M. **Henri Humbert** dépose sur le Bureau un nouveau fascicule de la Flore de Madagascar et des Comores, publié sous sa direction, fascicule se rapportant à la *Famille des Annonacées*, par A. Cavaco et M[lle] S. Keraudren.

DÉSIGNATIONS.

M. **Maurice Fréchet**, est désigné pour représenter l'Académie dans le Conseil d'Administration de l'*Institut de Statistique de l'Université de Paris*, en remplacement de M. **Louis Blaringhem**, décédé.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 20 juillet 1953 et enregistré sous le n° 13.113, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Physique.

CORRESPONDANCE.

L'**Académie des sciences de Berlin** invite l'Académie aux cérémonies qui auront lieu dans cette ville, les 24 et 25 avril 1958 à l'occasion du centième anniversaire de la naissance de Max Planck. Une adresse sera envoyée.

L'Académie est informée de la célébration du cinquantième anniversaire de la fondation de la **Société de Chimie Physique**, qui aura lieu à Paris, le samedi 31 mai 1958.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Joseph Black and fixed air. A bicentenary retrospective, with some new or little known material*, par Henry Guerlac ;

2° Université d'Uppsala. *Inbjudan till den offentliga högtidlighet vid vilken, Proffessorn i neurologi Karl-Axel Ekbom, installeras i sitt ämbete*, av Torgny T. Segerstedt ;

3° *Studies on serum* B_{12} *assay with special reference to its use in the diagnosis of Vitamin* B_{12} *deficiency*, par Andreas Killander (Thèse Uppsala);

4° The Ray Society. *A bibliographical history*, par Richard Curle ;

5° Id. *British knapweeds. A study in synthetic taxonomy*, par E. M. Marsden-Jones et W. B. Turrill ;

6° Id. *British water beetles*, par Frank Balfour-Browne ;

7° Academia Republicii Populare Romîne. G. M. Murgoci. *Opere alese*, suivi de : *Viata si opera lui G. M. Murgoci*, par Marcian Bleahu et Bruno Iancovici ;

8° Id. Biblioteca Medicala, volume VII. *Morfopatologia tuberculozei*, par Marius Nasta, Al. Eskenasy et P. Nicolescu ;

9° G. Muraz et G. Vaisseau, six fascicules relatifs à leurs *travaux sur la maladie du sommeil;*

10° Académie des sciences de Biélorussie (Minsk). *Injenerno-fizitcheskii Journal*, n°s 1 et 2.

ANALYSE VECTORIELLE. — *Mesures vectorielles et opérations linéaires.* Note de M. **Nicolae Dinculeanu**, présentée par M. Paul Montel.

1. Mesures vectorielles. — Soient T un espace *compact* et $\mathcal{E}=(E(t))_{t\in T}$ une famille d'espaces de Banach ; $\mathcal{B}$, l'ensemble des parties boréliennes de T et $\mathcal{C}(\mathcal{E})$ l'ensemble des champs de vecteurs ([1]) $\mathbf{x}$ définis sur T, tels que

$\mathbf{x}(t) \in \mathrm{E}(t)$ quel que soit $t \in \mathrm{T}$. Supposons qu'il existe une famille fondamentale $\mathcal{A} \subset \mathcal{C}(\mathcal{E})$ de champs de vecteurs continus. On désigne par $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ l'espace des champs de vecteurs continus par rapport à $\mathcal{A}$. On considère sur $\mathcal{A}$ et $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ la norme $\|\mathbf{x}\| = \sup_{t \in \mathrm{T}} \|\mathbf{x}(t)\|$. On va supposer en outre, que $\overline{\mathcal{A}} \neq \mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ et

($\star$) *pour tout compact* $\mathrm{K} \subset \mathrm{T}$, *tout* $\mathbf{x} \in \mathcal{A}$ *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un* $\mathbf{y} \in \mathcal{A}$, *tel que* $\varphi_{\mathrm{K}}\mathbf{x} = \varphi_{\mathrm{K}}\mathbf{y}$ *et* $\|\mathbf{y}\| \leq \|\varphi_{\mathrm{K}}(x)\| + \varepsilon$.

Si $\mathrm{E}(t) = \mathrm{E}$ quel que soit $t \in \mathrm{T}$, on prendra pour $\mathcal{A}$ l'ensemble des applications constantes de T dans E; dans ce cas, la condition ($\star$) est superflue, et $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(\mathrm{T})$ est l'espace $\mathcal{C}_{\mathrm{E}}(\mathrm{T})$ des applications de T dans E, continues au sens habituel.

Soient F un espace de Banach et $\mathrm{X} = \mathcal{L}(\mathcal{A}, \mathrm{F})$.

On appelle mesure vectorielle (sur T *à valeurs dans* X*) toute fonction* $\mathbf{m}$ *définie sur* $\mathcal{B}$, *à valeurs dans* X, *dénombrablement additive, telle que :*

($\star\star$) *pour tout* $\mathcal{A} \in \mathcal{B}$ *et* $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{A}$ *tels que* $\varphi_{\mathrm{A}}\mathbf{x} = \varphi_{\mathrm{A}}\mathbf{y}$, *on a* $\mathbf{m}(\mathrm{A})\mathbf{x} = \mathbf{m}(\mathrm{A})\mathbf{y}$.

Si $\mathrm{E}(t) = \mathrm{E}$ quel que soit $t \in \mathrm{T}$, la condition ($\star\star$) est superflue.

Pour tout $\mathrm{A} \in \mathcal{B}$, on définit la *semi-variation* $|\mathbf{m}|(\mathrm{A})$ et la *variation* $\tilde{\mu}(\mathrm{A})$ de $\mathbf{m}$ sur A par

$$(1) \qquad |\mathbf{m}|(\mathrm{A}) = \sup \left\| \sum_i \mathbf{m}(\mathrm{A}_i)\mathbf{x}_i \right\|, \qquad \tilde{\mu}(\mathrm{A}) = \sup \sum_i \|\mathbf{m}(\mathrm{A}_i)\|,$$

où sup est pris pour toutes les partitions finies (A_i) de A en ensembles boréliens et toutes les familles $(\mathbf{x}_i)$ d'éléments de $\mathcal{A}$, tels que $\|\varphi_{\mathrm{A}_i}\mathbf{x}_i\| \leq 1$; en vertu de la condition ($\star$), on peut supposer que $\|\mathbf{x}_i\| \leq 1$. La fonction $\tilde{\mu}$ est dénombrablement additive, la fonction $|\mathbf{m}|$ est monotone et dénombrablement sous-additive, et l'on a

$$(2) \qquad \|\mathbf{m}(\mathrm{A})\| \leq |\mathbf{m}|(\mathrm{A}) \leq \tilde{\mu}(\mathrm{A}) \qquad \text{pour tout } \mathrm{A} \in \mathcal{B}.$$

Si $\tilde{\mu}(\mathrm{T}) < \infty$, on dit que $\mathbf{m}$ est à *variation finie*. Toutes les mesures vectorielles considérées dans la suite seront supposées à variation finie.

Une mesure vectorielle $\mathbf{m}$ *est régulière si, pour tout* $\mathrm{A} \in \mathcal{B}$ *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un compact* $\mathrm{K} \subset \mathrm{A}$ *et un ouvert* $\mathrm{U} \supset \mathrm{A}$, *tels que pour tout* $\mathrm{A}' \in \mathcal{B}$ *vérifiant* $\mathrm{K} \subset \mathrm{A}' \subset \mathrm{U}$ *l'on ait* $\|\mathbf{m}(\mathrm{A}) - \mathbf{m}(\mathrm{A}')\| \leq \varepsilon$.

PROPOSITION 1. — *Une mesure vectorielle* $\mathbf{m}$ *est régulière si et seulement si* $\tilde{\mu}$ *est régulière.*

2. INTÉGRATION. — Soit $\mathbf{m}$ une mesure vectorielle. Pour un champ de vecteurs « étagé » $\mathbf{x} = \sum_i \varphi_{\mathrm{A}_i}\mathbf{x}_i$ ($\mathrm{A}_i \in \mathcal{B}$, $\mathbf{x}_i \in \mathcal{A}$, $1 \leq i \leq n$), on définit l'intégrale $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ de $\mathbf{x}$ par rapport à $\mathbf{m}$ par l'égalité $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = \sum_i \mathbf{m}(\mathrm{A}_i)\mathbf{x}_i$, et cette intégrale ne dépend pas de la représentation particulière de $\mathbf{x}$. Si $\mathrm{A} = \{t \mid \mathbf{x}(t) \neq 0\}$,

on a

(3) $$\left\| \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right\| \leqq \| \mathbf{x} \| \, | \mathbf{m} | (A) \leqq \| \mathbf{x} \| \, \tilde{\mu}(A).$$

Si $\mathbf{x}$ est limite uniforme d'une suite $(\mathbf{x}_n)$ de champs de vecteurs étagés, la suite $\left(\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right)$ des intégrales est une suite de Cauchy dans F, dont la limite, qui ne dépend que de $\mathbf{x}$, est par définition l'intégrale $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ de $\mathbf{x}$ rapport à $\mathbf{m}$; on a

(4) $$\left\| \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right\| \leqq \int \| \mathbf{x}(t) \| \, d\tilde{\mu}(t).$$

L'application $\mathbf{x} \to \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ de $\mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(T)$ dans F est linéaire, continue et majorée par la mesure de Radon (²) $\overline{\mu}$ définie par $\overline{\mu}(\varphi) = \int \varphi\, d\tilde{\mu}$ pour $\varphi \in \mathcal{C}(T)$.

Théorème 1. — *Si* $\mathbf{m}$ *est régulière, alors* $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = 0$ *pour tout* $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(T)$ *si et seulement si* $\mathbf{m}(A) = 0$ *pour tout* $A \in \mathcal{B}$.

Corollaire. — *Deux mesures vectorielles régulières* $\mathbf{m}$ *et* $\mathbf{m}'$ *sont égales, si et seulement si* $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}'$ *pour tout* $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(T)$.

3. Opérations linéaires. — Soit m une application linéaire et continue de $\mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(T)$ dans F. On suppose que m est majorée, c'est-à-dire qu'il existe une mesure de Radon $\nu \geqq 0$ sur T, telle que $\| m(\mathbf{x}) \| \leqq \int \| \mathbf{x}(t) \| \, d\nu(t)$, pour tout $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(T)$. Il existe alors une *plus petite* mesure de Radon $\mu \geqq 0$ sur T majorante de m. On peut prolonger m uniquement par continuité à l'espace $L^1_{\mathfrak{a}}(T, \mu)$. Pour toute fonction $f \in L^1_c(T, \mu)$ et tout champ $\mathbf{x} \in \mathfrak{A}$, posons $\mathbf{T}(f)\mathbf{x} = m(f\mathbf{x})$. L'application $\mathbf{T}(f) : \mathbf{x} \to \mathbf{T}(f)\mathbf{x}$ de $\mathfrak{A}$ dans F est linéaire, continue et $\| \mathbf{T}(f)\mathbf{x} \| \leqq \| \mathbf{x} \| \int | f(t) | \, d\mu(t)$, donc $\| \mathbf{T}(f) \| \leqq N_1(f, \mu)$. L'application $\mathbf{T} : f \to \mathbf{T}(f)$ de $L^1_c(T, \mu)$ dans $X = \mathcal{L}(\mathfrak{A}, F)$ est linéaire et continue et $\| \mathbf{T} \| \leqq 1$. Pour tout $A \in \mathcal{B}$, posons

(5) $$\mathbf{m}(A) = \mathbf{T}(\varphi_A).$$

Théorème 2. — *La fonction* $\mathbf{m}$ *définie par* (5) *est une mesure vectorielle à variation finie, régulière, et unique si*

(6) $$m(\mathbf{x}) = \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \qquad \textit{pour tout } \mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(T).$$

En outre $\| m \| = | \mathbf{m} | (T)$ *et* $\mu = \overline{\mu}$.

Pour $\mathbf{x} \in L^1_{\mathfrak{a}}(T, \mu)$, on pose $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = m(\mathbf{x})$.

Remarques. — 1° Si F = C, toute forme linéaire continue m sur $\mathcal{C}_{\mathfrak{a}}(T)$ est majorée et $\| m \| = \| \mu \|$; donc, pour la mesure vectorielle correspondante on a $| \mathbf{m} | (T) = \tilde{\mu}(T)$. 2° Si $E(t) = E$ pour tout $t \in T$ et F = R, on retrouve les

résultats de M. Gowurin ([3]), S. Bochner, A. Taylor ([4]) et I. Singer ([5]). 3° Pour le cas où $E(t) = C$ pour $t \in T$, voir les résultats analogues de I. Gelfand ([6]), A. Grothendieck ([7]), R. Bartle, N. Dunford et J. Schwartz ([8]). Si $E(t) = F = R$ pour $t \in T$, on retrouve le théorème bien connu de S. Kakutani ([9]).

4. Cas des algèbres. — Considérons le cas où les espaces $E(t)$ et F sont identiques à une algèbre de Banach A à élément unité. On peut plonger isométriquement A dans $X = \mathcal{L}(A)$, en identifiant un élément $a \in A$ avec l'opérateur U_a (resp. V_a) de multiplication à droite (resp. à gauche) par a.

Théorème 3. — *Soit m une application linéaire et majorée de $\mathcal{C}_A(T)$ dans A. La mesure vectorielle* **m** *définie par* (5) *est à valeurs dans* A *si et seulement si* $m(a\mathbf{x}) = am(\mathbf{x})$ *ou* $m(\mathbf{x}a) = m(\mathbf{x})a$ *pour tout* $a \in A$ *et* $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_A(T)$.

([1]) Pour ce qui concerne les champs de vecteurs et les espaces $L^g_{\mathfrak{a}}$, *voir* R. Godement, *Ann. Math.*, 53, 1951, p. 68-124.

([2]) Pour ce qui concerne les mesures de Radon, *voir* N. Bourbaki, *Intégration*, livre VI, chap. I-IV, Paris, 1952.

([3]) *Fund. Math.*, 27, 1936, p. 254-268.

([4]) *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 913-944.

([5]) *Rev. Math. pures et appl.*, 3, 1957.

([6]) *Mat. Sbornik*, 4, (46), 1938, p. 68-124.

([7]) *Canad. J. Math.*, 5, 1953, p. 129-173.

([8]) *Canad. J. Math.*, 7, 1955, p. 289-305.

([9]) *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 994-1024.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Séries d'itérateurs et leurs applications aux équations fonctionnelles.* Note (*) de M. **Michel A. Mc Kiernan**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Pour étudier des opérateurs définis pour des fonctions d'une variable complexe, nous adoptons un point de vue proposé par M. K. Menger ([1]). Une fonction f étant un ensemble de paires ordonnées de nombres complexes tel que $z_1 = z_2$ implique $f(z_1) = f(z_2)$, nous emploierons la notation $f \subseteq g$ pour indiquer que f est un sous-ensemble de l'ensemble g. La fonction vide (c'est-à-dire l'ensemble vide de paires) sera dénotée par Λ, et j sera la fonction d'identité, c'est-à-dire, l'ensemble des paires (z, z) pour tout nombre complexe z.

Étant données deux fonctions f et g, on désigne par $f + g$ et $f \cdot g$ les ensembles des paires (z, w) telles que si (z, p) appartient à f, et (z, q) à g, alors, respectivement, $w = p + q$ ou $w = p \cdot q$. On désigne par fg (le résultat de la substitution de g en f) l'ensemble des paires (z, w) telles que (z, p) appartient à f et (p, w) à g. Évidemment ces ensembles existent toujours, bien qu'ils puissent être vides.

Soit g une fonction complexe quelconque, il existe au moins une fonction $g^\star$ telle que $g^\star g \subseteq j$, notamment Λ, car $\Lambda g = \Lambda \subseteq j$. Par $g^{[-1]}$ nous désignerons avec M. Menger la fonction jouissant des propriétés suivantes : $g^{[-1]} g \subseteq j$ et $g^\star \subseteq g^{[-1]}$ pour toute $g^\star$ telle que $g^\star g \subseteq j$. Le domaine de $g^{[-1]}$ est l'ensemble des nombres w tels que l'équation $g(z) = w$ n'a qu'une solution.

On dit qu'un opérateur $\mathbf{A}$ est défini sur un ensemble $\mathcal{F}$ de fonctions complexes si, avec toute fonction $f \in \mathcal{F}$, une fonction déterminée $\mathbf{A}f$ est associée. On désigne la substitution d'une fonction g en $\mathbf{A}f$ par $\{\mathbf{A}f\}g$.

Les substitutions répétées d'une fonction f en f peuvent être envisagées comme les résultats des applications d'opérateurs que nous nommerons *itérateurs*. Pour tout entier positif n, $\mathbf{I}^n$ dénotera l'opérateur associant à la fonction f la fonction $\{\mathbf{I}^{n-1}f\}f$, où $\mathbf{I}^1 f = \mathbf{I}f = f$ pour tout f. Donc $\mathbf{I}^2 f = ff$. On complétera cette définition en posant $\mathbf{I}^0 f = j$ pour tout f.

Soit $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ l'opérateur qui associe à chaque f la fonction

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) f = \{\mathbf{B}(gfg^{[-1]})\} g,$$

où $g = \mathbf{A}f$. Même si $g^{[-1]} = \Lambda$, il se peut qu'il existe un sous-ensemble intéressant $f_1 \subseteq f$ tel que $g_1^{[-1]}$ est non vide.

Pour chaque nombre complexe b, soit $\mathrm{b}\mathbf{A}$ l'opérateur qui associe à f le produit de b par la fonction $\mathbf{A}f$.

Lemme 1 : $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \mathbf{C}$.

Lemme 2 : $\mathbf{A}f = g$ entraîne $(\mathbf{A} \times \mathbf{I}^n) f \subseteq g(\mathbf{I}^n f)$ et $\mathbf{A} \times (\mathrm{b}\mathbf{I}^n) = \mathrm{b}(\mathbf{A} \times \mathbf{I}^n)$.

Si, pour une suite dénombrable d'opérateurs $\{\mathbf{A}_n\}$, la série $\sum (\mathbf{A}_n f)(z)$ converge pour chaque z appartenant à l'intersection des domaines des $\mathbf{A}_n f$, nous dirons que $\sum \mathbf{A}_n$ *converge pour* f.

L'opérateur $\mathbf{A}$ est appelé *analytique dans un voisinage de l'opérateur* $\mathbf{O}$ [défini en ([1])] s'il existe une suite de nombres complexes $\{a_n\}$ telle qu'on ait

$$\mathbf{A}f = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} a_n \mathbf{I}^n \right\} f$$

pour toute fonction f telle que la série des opérateurs converge. Nous écrirons brièvement $\mathbf{A} = \sum a_n \mathbf{I}^n$.

Lemme 3. — *Supposons que la série de puissances* $\sum a_n z^n$ *ait un rayon de convergence* $r > 0$. *Alors* $\sum a_n \mathbf{I}^n$ *converge pour* f *s'il existe un* ρ, $(0 < \rho < r)$ *tel que* $|f(z)| \leq \rho\, |z|$ *pour tous les* z *appartenant au domaine de* f.

Bien que la série converge pour d'autres fonctions, nous appellerons l'ensemble des fonctions f satisfaisant aux conditions du lemme 3 le domaine

admissible de la série des itérateurs $\sum a_n \mathbf{I}^n$ et nous dirons que ce domaine est de norme r. En choisissant tous les $a_n = 0$, on voit que $\mathbf{O}$ est analytique.

Si, pour toute fonction f, $\mathbf{A}f \subseteq \mathbf{B}f$, alors nous écrirons $\mathbf{A} \leq \mathbf{B}$. Si $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont analytiques, il est facile de montrer qu'il existe un opérateur unique $\mathbf{C}$, aussi analytique, tel que $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \leq \mathbf{C}$. Nous pourrions dire que $\mathbf{C}$ est un agrandissement de $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$, et nous désignerons cet opérateur par $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}$. Alors, si $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont analytiques [2], $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}$ est l'opérateur analytique tel que $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \leq \mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}$.

THÉORÈME. — *L'algèbre des opérateurs analytiques autour de* $\mathbf{O}$ *dont les domaines admissibles ont des normes* $\geq \rho > 0$ *est isomorphe à l'algèbre des séries de Mac Laurin aux rayons de convergence* $\geq \rho > 0$, *les opérations* $\hat{\times}$ *et* $+$ *dans l'ensemble des opérateurs correspondant à la multiplication et à l'addition des séries. C'est-à-dire, si les domaines admissibles des opérateurs analytiques* $\mathbf{A}$ *et* $\mathbf{B}$ *sont de normes* $\geq \rho > 0$, *alors : pour que* $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B} = \mathbf{O}$ *il faut et il suffit que* $\mathbf{A} = \mathbf{O}$ *ou* $\mathbf{B} = \mathbf{O}$, *et si*

$$\mathbf{A} = \sum a_n \mathbf{I}^n, \qquad \mathbf{B} = \sum b_n \mathbf{I}^n,$$

alors

$$\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B} = \sum \sum a_n b_m \mathbf{I}^{n+m}.$$

Si $\mathbf{A} = \sum a_n \mathbf{I}^n$ et $a_0 \neq 0$, alors $\mathbf{I}^0/\mathbf{A}$ désignera l'opérateur $\mathbf{B} = \sum b_n \mathbf{I}^n$ tel que $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B} = \mathbf{I}^0$, où la suite $\{b_n\}$ peut être calculée comme au cas analogue des séries de puissances. $\mathbf{C}/\mathbf{A}$ désignera pour tout $\mathbf{C}$ analytique l'opérateur $\mathbf{C} \hat{\times} (\mathbf{I}^0/\mathbf{A})$.

Bien que le théorème ne s'applique qu'aux opérateurs analytiques et l'opération $\hat{\times}$, l'algèbre peut être étendue par l'introduction des opérateurs non analytiques basée sur les définitions de $\times$ et $\leq$, les lemmes 1 et 2, et le lemme suivant :

LEMME 4. — *Soient* $\mathbf{A}$ *et* $\mathbf{B}$ *des opérateurs analytiques autour de* $\mathbf{O}$, $\mathbf{F}$ *un opérateur quelconque. Alors*

$$(\mathbf{F} \times \mathbf{A}) \times \mathbf{B} \leq \mathbf{F} \times (\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}).$$

Comme application, étant donné deux fonctions h et g, cherchons une fonction f satisfaisant à l'équation fonctionnelle

$$f(g) - f = h. \tag{1}$$

Soient $\mathbf{F}$ et $\mathbf{H}$ des opérateurs quelconques tels que $\mathbf{F}g = f$ et $\mathbf{H}g = h$. En vue du lemme 2, l'équation opératoire

$$\mathbf{F} \times \mathbf{I} - \mathbf{F} \times \mathbf{I}^0 = \mathbf{H}$$

évaluée pour g se réduit à l'équation (1). D'après le théorème et le lemme 4,

$$\mathbf{F} \leq \frac{-\mathbf{H}}{\mathbf{I}^0 - \mathbf{I}} = -\mathbf{H} \times \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{I}^n. \tag{2}$$

Évaluée pour g, la formule (2) nous donne

$$f = -\sum_{n=0}^{\infty} h(\mathbf{I}^n g) \quad \text{si cette série converge (}^2\text{)}.$$

Dans le cas où $g(z) = z + 1$, (1) et (3) se réduisent respectivement à l'équation de différence et sa solution bien connue

$$f(z+1) - f(z) = h(z), \qquad f(z) = -\sum_{n=0}^{\infty} h(z+n),$$

pourvu que cette série converge. Une méthode pareille s'applique aux systèmes des équations fonctionnelles de la forme

$$\sum_{n=0}^{N} a_{n,m} f_n(\mathbf{I}^n g) = h_m \qquad \text{pour} \quad m = 0, 1, \ldots, N.$$

(*) Séance du 24 mars 1958.

(1) K. MENGER, *Calculus. A Modern Approach*, Boston, 1955. Des lettres grasses, italiques et romaines désignent respectivement des opérateurs, des fonctions et des nombres. Par exemple **O** est l'opérateur associant à toute f la fonction constante O de valeur o.

(2) Dans une publication, *Le Prolongement Analytique des Séries des Itérateurs* qui paraîtra prochainement, nous donnerons une définition de $\mathbf{A} \hat{\times} \mathbf{B}$, (pour les opérateurs ici appelés analytiques) qui est indépendante de la définition de la fonction $g^{[-1]}$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Extension axiomatique des fonctions sousharmoniques.* Note de M. **MARCEL BRELOT**, présentée par M. Paul Montel.

Développant une axiomatique introduite précédemment (1), on étudie une notion auxiliaire commode jouant le rôle des fonctions presque sousharmoniques classiques; moyennant un complément d'axiomes et une base dénombrable de l'espace, on généralise les représentations intégrales de Martin et Riesz, la fonction de Green étant remplacée par les « potentiels » extrémaux.

1. *Les $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonctions.* — Prolongeant une Note de même titre (I) (1) dont on conserve les notions et notations, introduisons dans le domaine partiel $\Omega_0 \subset \Omega$, une base $\mathcal{B}$ de domaines réguliers $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega_0$. Une fonction réelle v dans Ω_0 est dite $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonction si

1° v est bornée inférieurement localement dans Ω_0;

2° pour tout $\omega \in \mathcal{B}$, $v(x) \geq \overline{\int} v \, d\rho_x^{\omega}$ (x quelconque $\in \omega$) (intégrale supérieure de Radon).

THÉORÈME 1. — *La régularisée $\hat{v}(x)$, égale par définition à* $\liminf v$ *en x, vaut* $\sup \overline{\int} v \, d\rho_x^{\omega}$ *pour les $\omega \in \mathcal{B}$ contenant x et est hyperprincipale.*

Grâce à cela, ou par adaptation directe, on étend les propriétés a, c, e, f (I, n° 2) du cas particulier des p-fonctions ([2]); de plus une suite croissante de $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonctions tend vers une $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonction.

On notera $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$ ou $p^{\star}$ une $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$ ou p-fonction non partout infinie. On appellera *potentiel* une $\bar{p}^{\star}$-fonction $\geqq 0$ dont zéro est la plus grande p-minorante.

THÉORÈME 2. — *L'enveloppe inférieure d'une famille de $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonctions, bornées inférieurement localement, est une $\mathcal{S}_{\mathcal{B}}$-fonction.*

2. *$\mathcal{B}$-équivalence et $\mathcal{B}$-convergence.* — Considérons les fonctions réelles φ dans Ω_0, sommables $d\rho_x^{\omega}$ (x quelconque dans ω quelconque $\in \mathcal{B}$); φ_1 et φ_2 sont dites $\mathcal{B}$-équivalentes si $\int \varphi_1\, d\rho_x^{\omega} - \int \varphi_2\, d\rho_x^{\omega} = 0$. L'équivalence de deux $\bar{p}^{\star}$-fonctions équivaut à leur identité. On notera $\dot{\varphi}$ la classe d'équivalence d'une φ. En prenant comme écart le module de la différence des deux intégrales, on définit une famille d'écarts déterminant une structure uniforme $\mathcal{U}_{\mathcal{B}}$ sur les φ et les $\dot{\varphi}$, d'où des notions correspondantes de $\mathcal{B}$-convergence et fonction $\mathcal{B}$-limite (inspirées d'une remarque inédite de H. Cartan dans la théorie classique).

La limite d'un ordonné filtrant croissant de $\bar{p}^{\star}$-fonctions est $+\infty$ ou bien une $\bar{p}^{\star}$-fonction, qui est $\mathcal{B}$-limite selon le filtre des sections.

S'il existe un potentiel > 0, toute $\bar{p}^{\star}$-fonction > 0 est limite ponctuelle et $\mathcal{B}$-limite d'une suite croissante de potentiels.

Définitions. — Un ouvert $\delta \subset \bar{\delta} \subset \Omega_0$ est dit complètement déterminant (c. d.) ou respectivement déterminant (d.) relativement à Ω_0, si toute p-fonction v dans Ω_0 (respectivement toute $\bar{p}$-fonction $\geqq 0$ et localement bornée dans Ω_0), de plus principale dans δ est déterminée par ses valeurs hors de δ. Lorsque δ est régulier, cela équivaut à dire que $\int v\, d\rho_x^{\delta}$ soit la plus grande p-minorante de v dans δ.

THÉORÈME 3. — *Si $\omega_0 \in \mathcal{B}$ est c. d. (resp. d.), toute $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonction (resp. $\geqq 0$) est sommable $d\rho_x^{\omega_0}$.*

THÉORÈME 4. — *Si les domaines de $\mathcal{B}$ sont c. d. (resp. d.) :*

a. Toute $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonction (resp. $\geqq 0$) est $\mathcal{B}$-équivalente à sa régularisée (qui est $\bar{p}^{\star}$);

b. L'enveloppe inférieure d'une famille ordonnée filtrante décroissante de $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonctions localement bornées inférieurement (resp. $\geqq 0$) est aussi $\mathcal{B}$-limite selon le filtre des sections;

c. Soit une suite u_n de $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonctions localement bornées inférieurement (ou resp. $\geqq 0$) telles que $\int u_n\, d\rho_x^{\omega}$ admette quel que soit $\omega \in \mathcal{B}$ une fonction limite localement bornée dans ω (donc principale). Alors $\liminf_{n \to \infty} u_n$ est une $\mathcal{S}^{\star}_{\mathcal{B}}$-fonction qui est $\mathcal{B}$-limite de u_n.

Cet énoncé (c) servira à démontrer la compacité du théorème 6.

3. *Représentation intégrale des fonctions principales et hyperprincipales* > 0

dans Ω. — On remplacera l'axiome III par l'axiome plus fort suivant (qui avec I et II entraîne III) :

Axiome III'. — *Dans tout domaine* δ, *les p-fonctions* $u > 0$ *égales à* 1 *en* x_0 *quelconque* $\in \delta$ *sont également continues en* x_0.

Alors pour les p-fonctions > 0 la structure $\mathcal{U}_{\mathcal{B}}$ est identique à celle $\mathcal{U}$ de la convergence uniforme sur tout compact.

Considérons l'espace vectoriel topologique ordonné $\mathcal{T}$ des fonctions-différences de deux p-fonctions $\geqq 0$, muni de $\mathcal{U}_{\mathcal{B}}$ ou $\mathcal{U}$ et ordonné par l'inégalité des fonctions. On sait qu'il est complètement réticulé.

Théorème 5. — *Grâce à* III', *l'ensemble* $\mathcal{T}^{+}_{x_0}$ *des p-fonctions* > 0 *égales à* 1 *en* x_0 *est compact et admet donc au plus une représentation intégrale de Choquet* [3] *au moyen de ses éléments extrémaux. Si* Ω *est dénombrable à l'infini,* $\mathcal{T}^{+}_{x_0}$ *est métrisable et la représentation existe.*

Afin d'étudier les $\bar{p}^{\star}$-fonctions, on supposera Ω de base dénombrable et l'on ajoutera à I, II et III' l'axiome suivant :

Axiome IV. — *Il existe une base de domaines réguliers déterminants.*

On en déduit une base dénombrable $\mathcal{B}_0$ de tels domaines.

Introduisons l'espace vectoriel $\mathcal{E}$ des classes de $\mathcal{B}_0$-équivalence des fonctions-différences de deux $\bar{p}^{\star}$-fonctions $\geqq 0$, muni de la structure $\mathcal{U}_{\mathcal{B}_0}$. Soit $\mathcal{E}^{+}$ l'ensemble des classes d'équivalence des $\bar{p}^{\star}$-fonctions $\geqq 0$ identifiées à ces fonctions. On ordonne, et il y a compatibilité avec les autres structures, selon $\succ$ en prenant $\mathcal{E}^{+}$ comme cône des éléments $\succ 0$. Ces notions sont indépendantes de $\mathcal{B}_0$ à un isomorphisme près.

Théorème 6. — $\mathcal{E}$ *est complètement réticulé. L'ensemble* $\mathcal{E}^{+}_{x_0, \omega_0}$ *des* $\bar{p}$*-fonctions* $\geqq 0$ *satisfaisant à* $\int v \, d\rho^{\omega_0}_{x_0} = 1$ *(pour* x_0 *fixé dans* ω_0 *fixé* $\in \mathcal{B}_0$*) est métrisable et compact.*

Donc $\mathcal{E}^{+}_{x_0, \omega_0}$ admet une représentation intégrale unique de Choquet au moyen des éléments extrémaux; ce sont, soit ceux de $\mathcal{T}^{+}_{x_0}$, soit ceux des potentiels extrémaux et ils appartiennent à l'adhérence de l'ensemble de ces derniers s'il existe au moins un potentiel > 0.

On étend alors comme suit la représentation classique de Riesz-Martin :

Si w est l'élément général de $\mathcal{E}^{+}_{x_0, \omega_0}$, toute fonction v de cet ensemble s'exprime selon

$$v(x) = \int w(x) \, d\mu^1_v(w) + \int w(x) \, d\mu^2_v(w),$$

où μ^1_v, μ^2_v sont des mesures $\geqq 0$ de Radon sur $\mathcal{E}^{+}_{x_0, \omega_0}$, ne dépendant que de v (et non de x) et uniques sous la condition de ne charger respectivemeut que l'ensemble des potentiels extrémaux et celui des fonctions principales extrémales > 0 (éléments extrémaux de $\mathcal{T}^{+}_{x_0}$). Par proportionnalité sur v et les μ_v on passe à la représentation d'une $\bar{p}^{\star}$-fonction $\geqq 0$ quelconque.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1688.

(2) Mais on ne peut étendre la démonstration du caractère local ni du critère suivant utile plus loin : soit $v > -\infty$, s. c. i.; on suppose que pour chaque x, il existe dans tout voisinage un domaine régulier ω contenant x pour lequel $v(x) \geq \int v \, d\rho_x^{\omega}$. Alors v est hyperprincipale.

(3) Choquet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 555 et 699.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la prévision linéaire d'un processus vectoriel à densité spectrale non bornée.* Note de (*) M. **Pesi Masani**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous étendons quelques-uns des résultats donnés dans les Notes (5) et (6) par N. Wiener et l'auteur à des processus stochastiques vectoriels stationnaires, ayant des densités spectrales non bornées. Ceci repose sur une extension au cas vectoriel du théorème de Kolmogorov (2) sur des processus scalaires minimaux donnés dans notre Note précédente (3).

1. Nous conservons les notations et la terminologie des Notes précédentes (4), (5), (6) et (3), notées I, A, B, C respectivement dans la suite. Afin d'obtenir la fonction génératrice $\mathbf{\Phi}$ pour un processus $(\mathbf{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ régulier, minimal et de rang maximal (défini dans C), nous devons faire les hypothèses suivantes sur la densité spectrale $\mathbf{F}'$:

1.1 Hypothèses. — $(i)\,\mathbf{F}'^{-1} \in L_1$; $(ii)\,\lambda(e^{i\theta})$, $\mu(e^{i\theta})$, *étant les valeurs caractéristiques minima et maxima de* $\mathbf{F}'(e^{i\theta})$, $0 \leq \theta \leq 2\pi$, *la fonction* $\mu/\lambda \in L_1$.

Cette hypothèse est préférable à A(3.1); elle est satisfaite, par exemple. lorsque $\mathbf{F}'$ et $\mathbf{F}'^{-1} \in L_2$. Soit

$$(1.2)\qquad \begin{cases} \mathbf{F}'_1(e^{i\theta}) = \frac{1}{2}\{\lambda(e^{i\theta}) + \mu(e^{i\theta})\}, \\ \mathbf{M}(e^{i\theta}) = \dfrac{1}{\mathbf{F}'_1(e^{i\theta})}\mathbf{F}'(e^{i\theta}) - \mathbf{I}, \quad \text{p. p.} \end{cases}$$

Alors, on a évidemment, *cf.* (1.1)(*ii*),

$$(1.3)\qquad \mathbf{F}'(e^{i\theta}) = \mathbf{F}_1(e^{i\theta})\{\mathbf{I} + \mathbf{M}(e^{i\theta})\}, \quad \text{p. p.},$$

$$(1.4)\qquad |\mathbf{M}(e^{i\theta})|_B \leq \frac{\mu(e^{i\theta}) - \lambda(e^{i\theta})}{\mu(e^{i\theta}) + \lambda(e^{i\theta})} \begin{cases} \leq 1, & 0 \leq \theta \leq 2\pi, \\ < 1, & \text{p. p.}, \end{cases}$$

où l'indice B se réfère à la norme de Banach.

Évidemment, $\mathbf{I} + \mathbf{M} \in L_\infty$ et par (1.1)(*ii*), $(\mathbf{I} + \mathbf{M})^{-1} \in L_1$. D'après (C, 5), $\mathbf{I} + \mathbf{M}$ est donc la densité spectrale d'un processus vectoriel, régulier, minimal et de rang maximal. De même, $\mathbf{F}'_1$ est la densité spectrale d'un processus scalaire régulier de rang maximal. Donc, d'après (C, 4), si $\mathbf{\Phi}$, $\tilde{\mathbf{\Phi}}$, $\mathbf{\Phi}_1$ sont les fonctions génératrices des processus ayant les densités spectrales $\mathbf{F}'$, $\mathbf{I} + \mathbf{M}$, $\mathbf{F}_1$,

on a

$$(1.5)\qquad -\mathbf{\Phi}^{-1},\quad \tilde{\mathbf{\Phi}}^{-1},\quad \frac{1}{\mathbf{\Phi}_1}\in L_2^{0+}.$$

D'après (1.3) et le théorème d'unicité B(4.7)

$$(1.6)\qquad \mathbf{\Phi}=\mathbf{\Phi}_1\,\tilde{\mathbf{\Phi}}.$$

Donc si $\mathbf{G}$, $\tilde{\mathbf{G}}$ sont les matrices d'erreur à délai 1 des deux premiers processus, et $\mathfrak{g}$ est la fonction d'innovation du troisième, on a $\mathbf{G}=|\mathfrak{g}|\tilde{\mathbf{G}}^2$.

Mais la fonction génératrice d'un P. S. scalaire peut s'obtenir par factorisation optimale de sa densité spectrale, *cf.* également Doob [1], (chap. XII, § 4). D'après (1.6) nous nous bornerons à trouver la fonction géneratrice $\tilde{\mathbf{\Phi}}$ du processus ayant la densité spectrale $\mathbf{I}+\mathbf{M}$. Nous donnons maintenant un algorithme qui accomplit ceci, en employant l'opérateur $\mathfrak{P}$ défini par A(4.2).

2. Puisque d'après (1.5) $\tilde{\mathbf{\Phi}}^{-1}\in L_2^{0+}$, notre démonstration de B(4.4) (dans laquelle nous avons délibérément écrit L_2 à la place de L_∞) reste valable. $\mathbf{I}$ étant l'opérateur identique, nous avons donc

$$(2.1)\qquad (\mathfrak{T}+\mathfrak{P})(\tilde{\mathbf{G}}\,\tilde{\mathbf{\Phi}}^{-1})=\mathbf{I}.$$

Nous nous proposons maintenant de montrer que $\tilde{\mathbf{G}}\,\tilde{\mathbf{\Phi}}^{-1}$ est encore exprimable par la série B(4.5), bien que $|\mathfrak{P}|_B$ puisse être égale à 1, et que $\mathfrak{T}+\mathfrak{P}$ puisse ne pas avoir d'inverse.

Nous employons d'abord (1.4) et le fait qu'une fonction non nulle de L_2^{0+}, ne peut être nulle presque nulle part, pour montrer que $\mathfrak{P}$ est un opérateur de contraction sur L_2^{0+}, c'est-à-dire que

$$0\neq\mathbf{\Psi}\in L_2^{0+}\qquad\text{entraîne}\qquad \|\mathfrak{P}\mathbf{\Psi}\|<\|\mathbf{\Psi}\|.$$

Il s'ensuit que $\mathfrak{T}+\mathfrak{P}$ est biunivoque de L_2 dans (mais non nécessairement sur) lui-même. Nous montrons ensuite que $\mathfrak{P}$ est *hermitien* sur L_2^{+}, c'est-à-dire que

$$((\mathfrak{P}\mathbf{\Phi},\mathbf{\Psi}))=((\mathbf{\Phi},\mathfrak{P}\mathbf{\Psi})),\qquad \mathbf{\Phi},\mathbf{\Psi}\in L_2^{+}.$$

Ces propriétés entraînent que $\mathfrak{P}^n\to 0$ *fortement* dans L_2 lorsque $n\to\infty$, c'est-à-dire que

$$\lim_{n\to\infty}\|\mathfrak{P}^n\mathbf{\Psi}\|=0,\qquad\text{pour tout }\mathbf{\Psi}\in L_2.$$

Puisque, d'après (2.1) $\mathbf{I}$ appartient au contre-domaine de $\mathfrak{T}+\mathfrak{P}$ nous pouvons montrer que

$$\tilde{\mathbf{G}}\,\tilde{\mathbf{\Phi}}^{-1}=\lim_{n\to\infty}\sum_{k=0}^{n}(-1)^k\mathfrak{P}^k(\mathbf{I})=\mathbf{I}-\mathbf{M}_{+}+(\mathbf{M}_{+}\mathbf{M})_{+}-\{(\mathbf{M}_{+}\mathbf{M})_{+}\mathbf{M}\}_{+}-\ldots,$$

la convergence étant selon la norme A(1.4) de L_2.

A partir d'ici la solution peut s'effectuer presque mot pour mot comme

dans B. Ainsi nous pouvons obtenir $\tilde{\Phi}$ et $\tilde{\mathbf{G}}$ à partir de $\mathbf{I}+\mathbf{M}$. D'après les remarques de la fin de la partie précédente nous obtenons, à partir de celles-ci, les quantités correspondantes Φ et $\mathbf{G}$ de notre P. S. $(\mathbf{f}_n)_{-\infty}^{\infty}$ de départ, si celui-ci satisfait à (1.1). Ainsi, pour un tel processus nous pouvons obtenir la fonction génératrice Φ, la matrice d'erreur $\mathbf{G}$ et la fonction $\mathbf{Y}_\nu \in L_{2,F}$ qui correspond au préviseur $\hat{\mathbf{f}}_\nu$ à partir des matrices de covariance $\mathbf{\Gamma}_k$. Comme nous l'avons remarqué à la fin de C, $\mathbf{Y}_\nu \in L_1$.

Nous ne pouvons pas dire si, avec l'hypothèse 2.1, le préviseur $\hat{\mathbf{f}}_\nu$ est donné, comme dans A 3.2 (*b*), par la série du théorème 2.2 ci-dessous. En effet, les conditions précises d'existence de cette série pour $\hat{\mathbf{f}}_\nu$ sont inconnues, même pour $q=1$. La condition de A(3.1) est évidemment suffisante. Le théorème suivant permet de relâcher en partie cette condition.

Théorème 2.2. — *Si* $\mathbf{F}' \in L_\infty$ *et* $\mathbf{F}'^{-1} \in L_1$, *alors*

$$\hat{\mathbf{f}}_\nu = (\mathbf{f}_\nu \mid \mathfrak{M}_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{E}_{\nu k} \mathbf{f}_{-k},$$

où les $\mathbf{E}_{\nu k}$ *sont comme dans* A(3.2)(*b*).

Démonstration. — Notre $\mathbf{F}'$ satisfait à (1.1) et nous pouvons appliquer les résultats de cette partie au P. S. ayant cette densité spectrale.

Puisque $\mathbf{F}' \in L_\infty$, nous avons $\Phi, [e^{-\nu i\theta}\Phi]_{0+} \in L_2^{0+}$. D'autre part, d'après (C, 4) $\Phi^{-1} \in L_2^{0+}$. Donc la fonction $\mathbf{Y}_\nu$ de A (2.9) est dans L_2 (et non seulement dans L_1).

Puisque $\mathbf{E}_{\nu k}$ est son $k^{\text{ième}}$ coefficient de Fourier (*cf.* fin de C),

$$\text{(1)} \qquad \lim_{n\to\infty} \sum_{k=0}^{n} \mathbf{E}_{\nu k}\, e^{ki\theta} = \mathbf{Y}_\nu(e^{i\theta}),$$

selon la norme A(1.4) de L_2. Mais puisque $\mathbf{F}' \in L_\infty$, il s'ensuit que (1) sera valable pour la norme A(2.3) de $L_{2,F}$. Notre théorème d'isomorphisme A(2.4) montre alors que $\lim_{n\to\infty} \sum_{k=0}^{n} \mathbf{E}_{\nu k} \mathbf{f}_{-k} = \hat{\mathbf{f}}_\nu$.

Ces résultats seront développés dans un autre périodique.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) J. L. Doob, *Stochastic Processes*, New York, 1953.
(2) A. Kolmogorov, *Bull. Math. Univ.*, Moscou, 2, n° 6, 1941, 40 pages.
(3) P. Masani, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2215.
(4) N. Wiener et P. Masani, *Acta Math.*, 98, 1957, p. 111-150.
(5) N. Wiener et P. Masani, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1492.
(6) N. Wiener et P. Masani, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1655.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Observations à propos du pendule dit paraconique.* Note (*) de M. **Jean Goguel**, présentée par M. Albert Caquot.

Le pendule paraconique est un pendule reposant par une surface sphérique (bille) sur un plan horizontal, et qui peut par conséquent osciller dans un azimuth quelconque. Pour un appareil assez lourd, dont le support, suspendu aux poutres du plafond, est relativement souple, l'entraînement du support joue certainement un rôle sensible. Le support étant anisotrope, la modification de la période du pendule résultant de l'entraînement du support n'est pas la même suivant les différents azimuths. Il est vraisemblable que la direction suivant laquelle la période est la plus longue, que nous désignerons par L, est perpendiculaire à la direction de période minimum R. Le pendule étant lâché dans un azimuth différent de L ou R, il oscille d'abord dans un plan. Les composantes de son mouvement périodique suivant les directions L et R acquièrent progressivement un léger déphasage, si bien que le mouvement devient elliptique (ellipse de Lissajou), l'ellipse s'élargissant progressivement. Mais on sait que, dans le mouvement d'un pendule elliptique, le grand axe de l'ellipse tourne dans le même sens que le pendule, avec une vitesse angulaire proportionnelle à l'aire de l'ellipse. Il en résulte que le grand axe de l'ellipse va se rapprocher de la direction L, avec une vitesse progressivement croissante. Pour une expérience de durée déterminée (14 mn par exemple) le déplacement du plan moyen d'oscillation sera proportionnel au sinus du double de l'angle que fait celui-ci avec la direction L. Pour une durée différente, la rotation serait proportionnelle au carré de la durée. Elle est également proportionnelle au carré de l'amplitude. A ce déplacement se superpose le déplacement de Foucault, dans le sens des aiguilles d'une montre, à la vitesse d'un tour par 32 h environ. Le plan moyen d'oscillation retrouvera son azimuth primitif si, dans la durée de l'expérience, le déplacement dû au phénomène de Foucault est exactement inverse du déplacement du plan moyen analysé en premier lieu. Pour toute autre position du plan moyen d'oscillation, celui-ci se déplacera, et tendra à se rapprocher de la direction qui vient d'être définie. Ces phénomènes ressortent très nettement sur les calculs de moyennes. Pour les expériences prises individuellement, ils peuvent être masqués par des facteurs aléatoires tenant à diverses causes d'irrégularités, telles que les imperfections de la bille, les mouvements de l'air du laboratoire, etc.

Mais, de plus, les expériences enchaînées ont montré que la direction vers laquelle tend à se stabiliser le plan d'oscillation présente des variations qui restent cohérentes au cours de plusieurs expériences enchaînées. Les courbes indiquant cette variation donnent, à première vue, l'impression

d'une assez grande irrégularité (même si l'on admettait, que des phénomènes d'origine inconnue, dégagés à la suite d'une analyse harmonique, interviennent, il n'en reste pas moins que des perturbations irrégulières notables s'y superposent).

L'analyse qui précède montrant que l'élasticité du support intervient pour déterminer l'azimuth suivant lequel tend à se stabiliser le plan moyen d'oscillation du pendule, il y a lieu de rechercher dans quelle mesure les variations de ces caractéristiques élastiques peuvent contribuer à expliquer les variations de cet azimuth. Un bâtiment est très loin de constituer un corps parfaitement élastique; certains matériaux de remplissage peuvent participer ou non aux vibrations, suivant que les éléments de construction voisins sont ou non en tension. Il est donc vraisemblable que le comportement élastique de la construction doit dépendre des charges supportées et des variations thermiques. Les entraînements du support suivant les différentes directions doivent donc varier légèrement suivant les moments de la journée. Nous pensons que l'étude du comportement élastique du bâtiment dans lequel est installé le pendule est nécessaire avant que l'on puisse tirer aucune conclusion quant à l'explication des variations d'azimuth du plan d'oscillation.

Cet entraînement correspond à une vibration de très faible amplitude du bâtiment, mais on ne peut pas exclure que d'autres vibrations de fréquence analogue, engendrées par des causes extérieures fortuites, ne puissent, par des phénomènes de résonance, influencer le mouvement du pendule. On peut songer, par exemple, à l'effet du vent dans les arbres, qui est susceptible de produire des fréquences du même ordre (il faudrait peut-être suspecter plutôt les vents moyens, agitant les branches avec une période voisine de la seconde, que les grandes rafales qui agitent les arbres tout entiers avec une période plus longue).

Sans qu'il nous soit possible d'entreprendre une étude détaillée des facteurs qui peuvent modifier le comportement élastique du bâtiment, ou engendrer des vibrations à la fréquence critique, il nous semble qu'il faut s'attendre à ce que ces facteurs soient soumis à un rythme journalier très marqué, correspondant d'une part à l'activité humaine dans le bâtiment, et d'autre part au cycle thermique journalier. Mais ces facteurs sont sans doute loin d'être régulièrement périodiques; l'amplitude des variations journalières doit changer notablement, par périodes irrégulières, selon les phénomènes météorologiques ou les conditions de fonctionnement des presses ou des machines susceptibles de produire des vibrations dans le voisinage. Dans ces conditions, l'analyse harmonique appliquée à une période d'un mois doit faire apparaître une amplitude notable, non seulement pour la fréquence diurne, mais également pour des fréquences voisines, allant par exemple de 23 à 25 h. Cette dernière période a été mise

en évidence par une analyse harmonique, avec une amplitude analogue à celle de la période de 24 h. Les considérations qui précèdent conduisent à penser que l'on trouverait une amplitude du même ordre pour une période de 23 h. Plus généralement, l'analyse harmonique doit donner des amplitudes notables pour toutes les fréquences comprises, pour fixer les idées, entre 23 et 25 h.

Il y aurait donc lieu, avant de pouvoir tirer une conclusion de ces expériences, d'élucider le rôle de l'entraînement du support dans les observations effectuées.

Observations de M. **Albert Caquot**.

Il est certain que le mouvement du pendule est sensible aux variations thermiques transmises au support, ainsi qu'à l'élasticité de l'appui, en général à toute irrégularité du milieu.

Pour obtenir la grande précision nécessaire afin d'analyser le mouvement, il serait indispensable d'exécuter des expériences, à température constante et mises à l'abri de tout mouvement de l'air ambiant, la suspension étant liée à un ensemble très rigide et possédant l'isotropie de révolution.

(*) Séance du 9 avril 1958.

ASTRONOMIE INSTRUMENTALE. — *Sur des spectres de nébuleuses obtenus par photographie électronique.* Note (*) de MM. **André Lallemand, Maurice Duchesne, Charles Fehrenbach, Gérard Wlérick**, M[lles] **Marguerite Chopinet** et **Renée Augarde**, présentée par M. André Danjon.

Résultats obtenus à l'Observatoire de Haute-Provence avec le télescope de 120 cm équipé d'une caméra électronique. Des spectres de la nébuleuse d'Orion, de la nébuleuse planétaire NGC 2392 et des nébuleuses extragalactiques NGC 3627 et 4631 ont été obtenus avec des temps de pose allant de 2 à 15 m. La qualité des spectres a été grandement améliorée avec un blindage magnétique.

Nous utilisons depuis deux ans la photographie électronique pour obtenir des spectres d'astres faibles. Nous résumons ici les résultats acquis sur des nébuleuses au cours de ces recherches. La caméra électronique utilisée a déjà été décrite (1). Les observations ont été faites à l'Observatoire de Haute-Provence avec le télescope de 120 cm. La résolution du spectrographe a été améliorée. En 1956, un objectif de 100 mm de distance focale était associé à un réseau à transmission de 600 traits au millimètre, la dispersion était de 170 Å/mm, la caméra électronique avait un grandis-

sement égal à 1,1. En 1958, nous avons utilisé un nouvel objectif donnant un spectre au point entre 4 400 et 7 000 Å (distance focale de l'objectif 120 mm, ouverture 1/2,4, dispersion 280 Å/mm avec le réseau de 300 traits au millimètre utilisé, grandissement électronique 0,7). On peut remplacer facilement la plaque photographique du spectrographe par la photocathode de la caméra électronique. Un collimateur auxiliaire permet cette substitution à 50 μ près.

Nous avons obtenu en 1956 des spectres de la nébuleuse d'Orion en 2 mn avec une dispersion de 170 Å/mm (*fig.* 1). La comparaison de ces résultats avec ceux publiés par ailleurs, notamment les résultats de Dufay et Tcheng Mao-Lin obtenus avec le même télescope [2], montre que la caméra électronique donne un gain de 100 sur les temps de pose (comparaison des plaques Kodak 103 aO avec de bonnes cellules).

L'examen de ces premiers clichés et de ceux de spectres stellaires nous avait montré que l'image électronique était fortement altérée par le champ magnétique régnant dans la coupole. Au cours d'une pose de 1 h, le déplacement de la caméra dans le champ magnétique produit un élargissement de 120 μ dans le sens de la dispersion. Il était essentiel de corriger ce défaut qui rendait flou tous les clichés exécutés avec des temps de pose supérieurs à quelques minutes. M. Louis Néel, assisté de Michel Toitot a bien voulu étudier ce problème; après avoir effectué les mesures du champ magnétique dans la coupole, il a fait réaliser par son laboratoire de Magnétisme du Navire à Grenoble un blindage à grande perméabilité s'adaptant à la caméra. Le facteur de réduction est voisin de 37. Nous avons constaté un déplacement de quelques microns seulement après une pose de 90 mn. Ce petit résidu n'est plus nuisible lorsqu'on prend les précautions habituelles, en particulier si l'on fait la pose du spectre de comparaison avant et après le spectre stellaire. Nous avons obtenu dans ces conditions un certain nombre de spectres.

1° Le spectre de la nébuleuse planétaire NGC 2392 (*fig.* 2) a été obtenu en 8 mn de pose dans des conditions de pointage difficiles, la pose effective peut être évaluée à 5 m. La fente était ouverte à 50 μ (soit 14 μ sur la plaque électronique). On observe le spectre sensiblement continu de l'étoile centrale et les raies 4 686 de He II, H_β, 4 959 et 5 007 de [O III], H_α et 6 584 de [NII]. La raie 5 577 de [OI] du ciel nocturne apparaît sur toute la hauteur du spectre.

2° Le spectre de la nébuleuse extragalactique NGC 3 627, M 66 (*fig.* 3) a été obtenu en 10 m de pose (fente de 100 μ, 28 μ sur la plaque). On observe facilement de nombreuses raies d'absorption qui permettent de définir le type spectral global de cette région. La position de la raie H_β, comparée à celle du cliché 1, montre un déplacement de 30 μ correspondant à la vitesse radiale de cette nébuleuse. On observe la

raie 5 577 du ciel nocturne; sur le cliché original on aperçoit aussi les raies 5 893 de NaI et 6 300 de [OI] du ciel nocturne.

3° Nous avons obtenu deux clichés de deux régions de la nébuleuse extragalactique NGC 4631 du type Sc sensiblement vue par la tranche. Dans cette nébuleuse, assez peu lumineuse, existent des condensations qui sont probablement des associations stellaires noyées dans des nébuleuses à émission analogues à celle d'Orion. Nous avons posé 15 m sur deux condensations et nous avons obtenu le spectre de deux de ces nébuleuses isolées par la fente du spectrographe dans la nébuleuse extragalactique. La figure 4 montre très fortement les raies H_β, 4 959 et 5 007 de [OIII], la raie du ciel nocturne 5 577. Sur les clichés originaux, on observe aussi les raies 5 893 de NaI et 6 300 de [OI] du ciel nocturne et H_α de la nébuleuse. On remarquera que les trois raies fortes sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes par rapport aux raies homologues de la nébuleuse planétaire galactique. Ce déplacement correspond à une vitesse radiale de 700 km/s.

Ces résultats permettent les remarques suivantes : pour la spectrographie des sources étendues, telles les nébuleuses extragalactiques, c'est la brillance de l'objet qui détermine le temps de pose, aussi longtemps que les dimensions de l'objet sont supérieures à la largeur de la fente; le temps de pose n'augmente guère pour des astres de plus en plus éloignés. Il semble qu'avec notre dispositif dont la dispersion est analogue à celle utilisée aux observatoires du Mont Palomar, du Mont Wilson et de Lick (3), nous n'ayons aucun avantage à poser beaucoup plus d'une demi-heure; au-delà le spectre du ciel nocturne deviendrait gênant. Il s'agit d'une limitation d'ordre physique qu'aucun récepteur ne pourra vaincre dans les conditions indiquées. La mesure des vitesses radiales des nébuleuses extragalactiques lointaines pourra néanmoins être faite, dans un certain nombre de cas, à l'aide des raies d'émission analogues à celle que nous avons observées et aussi avec le doublet 3727 de [OII]. En effet, si l'on augmente la dispersion, l'intensité des raies d'émission reste inchangée tandis que celle du fond continu du ciel nocturne et des étoiles faibles diminue. Les temps de pose de la photographie classique déjà trop élevés ne permettraient pas ces recherches, mais elles sont parfaitement possibles avec la photographie électronique.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 335; **240**, 1955, p. 1329; **242**, 1956, p. 2624.

(2) Tcheng Mao-Lin et J. Dufay, *Ann. Astrophys.*, nos 3-4, 1944, p. 143.

(3) *Astron. J.*, 61, 1956, p. 97.

Hε Hδ Hγ He [FeII] He Hβ [OIII] [NI] [FeIII] [CrIII] [OI]* He [OI] Hα [NII]

fig. 1

[HeII] Hβ [OIII] [OI]* Hα [NII]

NGC 2392

fig. 2

Hβ [OI]* NaI* [OI]*

M 66
(NGC 3627)

fig. 3

Hβ [OIII] [OI]* NaI* Hα

NGC 4631

fig. 4

* = *émis par le ciel nocturne*

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Un polarimètre photoélectrique très sensible pour l'étude du Soleil.* Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Depuis 1951 j'ai perfectionné par étapes successives un instrument qui permet de réaliser sur les flux lumineux intenses des mesures de polarisation de très grande sensibilité. Ce travail complète des recherches déjà entreprises dans ce sens par B. Lyot [1].

Principe. — On considère le flux de lumière partiellement polarisée comme constitué par deux flux, l'un de lumière naturelle I, l'autre de lumière complètement polarisée *i*. La lumière traverse un prisme biréfringent qui donne deux faisceaux, recueillis par deux cellules. Un modulateur envoie la composante *i* alternativement sur chaque cellule, produisant un courant ensuite amplifié et redressé en synchronisme avec la modulation; la composante I, non affectée, produit deux courants photoélectriques semblables qui se détruisent. Un compensateur de polarisation permet d'annuler la composante *i* afin de réaliser une méthode de zéro.

Compensateurs. — 1° Un premier compensateur a pour but d'annuler les fortes polarisations partielles, ainsi que la polarisation instrumentale, pour toutes les inclinaisons des pinceaux constituant le faisceau incident. Il comprend deux lames très minces, inclinables d'angles égaux et symétriques par rapport à l'axe du faisceau [2]. 2° Un second compensateur permet de produire des polarisations très petites. Il est constitué par deux lames formant un dièdre symétrique par rapport au plan normal au faisceau, produisant une polarisation constante P_0 voisine de 1/1000e. L'arête peut être tournée d'un angle α par rapport à la direction de la vibration à compenser. Il produit la polarisation $P = P_0 \cos 2\alpha$.

Modulateur. — Pour dévier le plan de polarisation alternativement de 45° dans chaque sens, j'ai adapté le dispositif déjà employé par Lyot [1] : le faisceau traverse la périphérie d'un disque transparent actionné par un petit moteur, portant sur chaque moitié deux cellophanes demi-onde superposées.

La proportion du flux *i* effectivement modulé atteint, pour l'ensemble du spectre visible, 0,92. Il faut réduire très soigneusement la modulation parasite produite sur le flux I en collant les cellophanes entre des glaces optiquement planes, maintenues parallèles par une jante, et portées par un moyeu avec touches de centrage. Les combinaisons optiques associées projettent l'image du disque sur les cellules. La modulation parasite peut être maintenue de la sorte inférieure au millième du flux I.

Cellules. — J'ai utilisé des cellules à vide sans multiplicateurs, plus faciles à sélectionner que les cellules à dynodes. La cathode de l'une est connectée avec l'anode de l'autre (*fig.* 1). Avec les cellules au Cs/Sb mises à ma disposition

par M. Lallemand la sensibilité atteint 110 μA/lm, le circuit GAP est isolé avec une résistance supérieure à $10^{14}\,\Omega$ et une capacité de quelques centimètres.

Amplificateur. — Au point G la tension modulée est proportionnelle à la valeur R de la résistance d'isolement, et les fluctuations engendrées dans le circuit par le mouvement des électrons sont proportionnelles à $\sqrt{R}$. Signal et fluctuations sont fortement réduites par la dérivation d'impédance $RC\omega$ que représente la capacité du circuit GAP. A la sortie S du premier étage les courants sont amplifiés mais le tube ajoute des fluctuations produites par

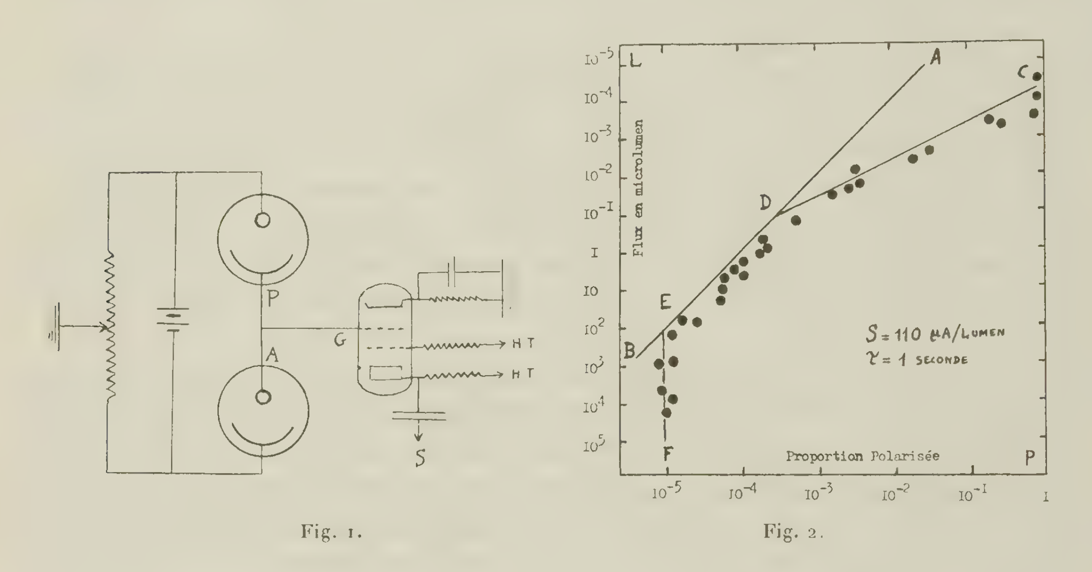


Fig. 1. Fig. 2.

l'émission de son filament, non réduites par la dérivation $RC\omega$. Des lampes électromètres auraient permis l'emploi de résistances d'isolement supérieures à $10^{14}\,\Omega$, mais leurs faibles amplifications laissaient prédominantes les fluctuations de l'émission. J'ai obtenu des résultats meilleurs avec des penthodes 6.J.7 à tube de verre. Les potentiels de plaque et d'écran sont portés à des valeurs faibles, afin de réduire les courants ioniques et électroniques recueillis par la grille, ainsi que les fluctuations qu'ils produisent. Le gain reste voisin de 12. Les fluctuations observées correspondent à celles que donnerait le mouvement brownien dans une résistance d'entrée privée de défauts dont la valeur généralement supérieure à $5.10^{11}\,\Omega$ atteint $10^{13}\,\Omega$ lorsque le tube 6.J.7 est très soigneusement sélectionné; elles permettent de déceler, en 1 s d'observation, un flux polarisé i compris entre 10^{-4} et 10^{-5} μlm seulement.

L'amplificateur qui suit contient quatre tubes couplés par capacités et résistances, il est suivi du redresseur mécanique synchronisé avec la modulation, et il alimente un microampèremètre ou un fluxmètre intégrateur.

Sensibilité. — La sensibilité que donnerait un instrument parfait serait limitée par les fluctuations du courant produit par la lumière. Si L est le flux, S la sensibilité de la cellule, e la charge de l'électron, la lumière produit $L.S/e$

électrons par seconde et ce nombre fluctue comme $\sqrt{L.S/e}$. La plus petite proportion de lumière polarisée décelable en 1 s serait $P = K\sqrt{L.S/e}$, K étant un facteur voisin de 3, et elle est indiquée sur la figure 2 par la droite AB. Les points portés sur le graphique représentent les mesures réalisées avec une durée de lecture de 1 s; entre D et E, pour les flux compris entre 10^{-1} et 10^{+3} μlm, les résultats sont très proches de la valeur calculée. Pour les flux plus faibles les fluctuations f dues à l'amplificateur limitent la sensibilité à la valeur $K.f/(L.S/e)$ figurée par la droite CD. Pour les flux plus élevés que 10^{+3} μlm la modulation parasite introduit des fluctuations proportionnelles au courant et donne pour 1 s un seuil EF voisin du cent millième. Cette très grande sensibilité est encore accrue lorsqu'on intègre le courant pendant un temps plus long.

Applications. — Au laboratoire, l'instrument a permis de comparer des polarisations aussi faibles que quelques millionièmes, et de déceler des rotations de plan de polarisation de quelques secondes d'arc seulement. Les corps transparents interposés entre un polariseur et une lame quart d'onde montrent, sous l'effet de légères pressions, déformations minimes ou inégalités thermiques, des biréfringences produisant des différences de marche aussi faibles que quelques millièmes de millimicron.

Au cours de vols en ballon je l'ai utilisé pour mesurer la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère ([3]).

Sur le soleil il m'a déjà permis d'observer sans éclipse la lumière diffusée par les électrons de la couronne solaire, de mesurer la polarisation de la lumière de la photosphère et de mettre en évidence une polarisation de la lumière des taches solaires.

(1) B. Lyot, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 137.
(2) A. Dollfus, *Thèse*, Suppléments *Ann. Astroph.*, 1956, p. 23.
(3) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 954.

COMÈTES. — *Polarisation de la comète* Mrkos (1957 *d*).

Note de Mme **Marie-Thérèse Martel**, présentée par M. André Danjon.

La polarisation du noyau décroît en fonction de l'angle de phase. Dans la queue les taux de polarisation varient suivant les aires mesurées, les plus élevés atteignent 32, 28, 24, 22 et 19 % pour les observations effectuées les 22, 25, 26, 27 et 28 août.

La comète *Mrkos* (1957 *d*) a été photographiée chaque soir à l'Observatoire de Haute-Provence du 18 au 29 août, à l'exception du 23 août, au moyen d'un polarimètre de type Öhman ([1]), monté au foyer Cassegrain du télescope de 80 cm (F = 1 228 cm).

Le dispositif d'observations utilisé restreint l'étude polarimétrique de la comète aux régions situées dans le voisinage immédiat du noyau, à moins de 3′ de celui-ci. Le champ photographié est généralement centré de telle façon que l'image cométaire n'en couvre que la moitié. Cette précaution permet de mettre en évidence l'apport de la lumière du ciel nocturne ou crépusculaire, superposé à celle de la comète elle-même. D'après la méthode déjà décrite (1), j'ai déterminé, chaque jour, le taux de polarisation P et *l'angle de position* θ du plan de polarisation, compté de 0 à 180° du Nord vers l'Est, sur de nombreuses aires circulaires de 8″ de diamètre chacune. Les mesures polarimétriques s'étendent jusqu'à une distance limite *d* pour chaque région spectrale mesurable dans la queue. Les résultats indiqués ici se rapportent aux observations effectuées entre les 22 et 28 août. Le tableau ci-après indique les conditions d'observations et rassemble les résultats polarimétriques du noyau et des régions observées dans la queue.

			Noyau			Chevelure et queue			
N° (*).	Date.	Domaine spectral (Å).	P (%).	θ.	φ.	P (%).	θ.	*n*.	*d*.
14...	22 août	6200–6600	Sur-exposé	–	60°4	$14<P<30$	$55° < \theta < 82°$	25	1′6
15...	» »	5750–6100	18	75°	60 4	$7<P<32$	$49 < \theta < 90$	16	1′2
16...	» »	6200–6600	18	71	60 4	$13<P<23$	$66 < \theta < 77$	7	1′3
17...	24 »	7400–8700	17	75	58 2	$7<P<20$	–	4	20″
18...	» »	6700–8700	17	73	58 2	Sous-exposées	–	–	–
19...	» »	6700–8700	17	73	58 2	»	–	–	–
23...	25 »	5750–6100	16	79	57 2	$9<P<28$	$69 < \theta < 87$	24	2′7
25...	26 »	7400–8700	15	78	56 3	$4<P<24$	$45 < \theta < 83$	18	1′
26...	» »	6700–8700	16	82	56 3	$6<P<18$	$57 < \theta < 86$	9	1′
28...	27 »	6000–6600	14	79	55 5	$7<P<21$	$65 < \theta < 90$	28	2′7
29...	» »	4700–5800	15	76	55 5	$6<P<22$	$69 < \theta < 90$	22	2′5
30...	» »	3500–5000	13	81	55 5	$9<P<16$	$62 < \theta < 87$	10	1′
32...	28 »	5750–6100	13	71	54 5	$9<P<19$	$69 < \theta < 88$	7	1′

(*) 33 clichés de la comète *Mrkos* furent obtenus avec le polarimètre de type Öhman.

φ, angle de phase de la comète, calculé d'après l'éphéméride de Copenhague; *n*, nombre d'aires mesurées en dehors du noyau.

Polarisation du noyau. — Elle est identique dans les différents domaines spectraux observés à la même date.

La polarisation observée du 22 au 28 août varie en fonction de l'angle de phase de la comète. Les résultats ci-dessus semblent en parfait accord avec ceux trouvés par Blackwell et Willstrop (2) pour la polarisation de la comète Arend-Roland observée vers 4 530 Å. Dans la comète *Mrkos*, l'émission des raies du sodium sur le domaine spectral 5 750-6 100 Å et celle des bandes (2-0), (3-1) de la molécule CN (3), (4) sur les domaines

spectraux 6 700-8 700 et 7 400-8 700 Å ne modifient pas sensiblement la polarisation donnée par le spectre continu seul. L'intensité de ces émissions est faible par rapport à celle du continuum très intense sur l'ensemble des régions spectrales étudiées ; elle correspond environ à 2 % de la lumière observée entre 5 750 et 6 100 Å et à moins de 1 % entre 7 400 et 8 700 Å sur les spectres obtenus aux mêmes dates à l'Observatoire de Haute-Provence (3), (4).

Les résultats des clichés 29 et 30 sont plus difficiles à interpréter, car à la lumière polarisée du spectre continu se superpose la lumière polarisée des bandes de C_2 et de CN.

Le plan de polarisation observé coïncide toujours pour le noyau avec la direction de la queue rectiligne de la comète constituée principalement par les bandes de CO^+ et du doublet du sodium. Les orientations extrêmes des différentes régions de la queue furent mesurées par rapport à la direction Nord, sur les clichés originaux obtenus par M. Dufay au télescope Schmidt (5).

Polarisation de la chevelure et de la queue. — La polarisation varie assez rapidement d'une région à une autre en grandeur et en direction. L'orientation du plan de polarisation reste cependant confondue avec celle de la queue moléculaire sur la majorité des aires observées, et, dans l'ensemble, ne s'écarte pas des directions limites de l'éventail de la queue. La polarisation moyenne des régions extérieures au noyau est toujours très voisine de celle trouvée pour le noyau.

Pour les mêmes aires, situées à moins de 1′ du noyau, la polarisation observée le 26 août dans le domaine spectral 7 400-8 700 Å est supérieure à celle mesurée dans le domaine 6 700-8 700 Å. Par contre, sur des régions cométaires identiques ($d < 1'{,}2$), la polarisation trouvée le 22 août dans les domaines spectraux 5 750-6 100 et 6 200-6 600 Å est du même ordre de grandeur, sauf sur deux ou trois aires proches des bords limitant l'étendue observable de l'émission 5 750-6 100 Å.

L'ensemble des clichés polarimétriques de la comète (1957 *d*), dont la moitié à peine est dépouillée, doit permettre d'étudier avec précision les variations de la polarisation au cours des observations. D'autre part, la polarisation de la comète *Mrkos* a déjà fait l'objet de quelques publications sommaires [observations photographiques du 4 au 10 août (6) et mesures photoélectriques les 12 et 13 août (7)]. Il sera intéressant de comparer mes mesures avec ces divers résultats lorsqu'ils seront publiés plus en détails.

(1) M. T. Martel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1847; *Suppl. Ann. Astrophys.*, fasc. 7.

(2) *Monthly Notices*, 117, 1957, p. 590.

(3) P. Swings, J. Dufay et L. Haser, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1765.

(4) P. Swings et J. Dufay, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1121.
(5) J. H. Bigay, Nguyen-Huu Doan et M. Dufay, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 921.
(6) A. Elvius, *Arkiv för Astronomi*, 2, 1958, p. 195.
(7) I. N. Lipskii, *Astronomical Circular* (en russe), n° 185, 1957.

MÉTROLOGIE. — *Utilisation des images à forte cohérence négative pour le repérage de la position et des défauts des traits.* Note (*) de M. **Albert Arnulf** et Mlle **Odette Dupuy**, présentée par M. Albert Pérard.

Un trait opaque se déplace devant une fente plus large, éclairée en lumière cohérente; un instrument d'observation, réglé de manière que le facteur de cohérence de phase soit négatif, en forme l'image. Une pseudo-image du trait reste visible alors même que la largeur de la fente est très inférieure à la limite de résolution de l'instrument.

Les propriétés des images d'objets doubles à forte cohérence négative (1) sont utilisées dans la méthode décrite ci-dessous pour obtenir un repérage de haute précision d'une fente lumineuse F, par rapport à un trait opaque qui lui est parallèle, T (par exemple, un trait d'une règle divisée), et pour révéler leurs défauts de forme.

Le trait T, de largeur uniforme $2b$, se déplaçant contre la fente F de largeur $2a(b<a)$, isole deux fentes parallèles, F_1 et F_2, de largeurs $a-b-x$ et $a-b+x$, x étant la distance variable du milieu de la fente au milieu du trait; la distance des milieux des fentes F_1 et F_2 est constante et égale à $a+b$. F_1 et F_2 sont éclairées en lumière de cohérence élevée, par une fente étroite S parallèle aux précédentes, elle-même éclairée par une lampe à forte luminance (Philips S. P. 500). L'objet F_1F_2 est observé, suivant sa distance, par une lunette, un viseur ou un microscope, dont la pupille d'entrée est une fente parallèle à l'objet, de largeur O; nous nous limiterons, dans ce qui suit, au cas où O est assez petit pour que F_1F_2 ne puissent pas être séparées en éclairage incohérent. L'instrument d'observation (ou le système d'éclairage) peut pivoter autour de l'objet; il est réglé de manière que le milieu d'une frange noire du système d'Young donné par F_1F_2 coïncide avec le milieu de la pupille d'entrée.

Dans ces conditions, la répartition des intensités dans l'image de F_1 F_2, suivant une ligne perpendiculaire à leur direction, est donnée par

$$(1)\qquad I=\left(A_1\frac{\sin W_1}{W_1}\right)^2+\left(A_2\frac{\sin W_2}{W_2}\right)^2+2A_1A_2\frac{\sin W_1}{W_1}\,\frac{\sin W_2}{W_2}V\cos\varphi$$

dans laquelle le dispositif expérimental adopté donne : $V\cos\varphi=-1$ ($V\cos\varphi$: facteur de cohérence de phase), A_1 et A_2 sont les amplitudes de F_1 et F_2, W_1 et W_2 les variables de diffraction classiques correspondantes. L'intensité

au centre de l'image sera nulle lorsque

$$(2) \qquad A_1 \frac{\sin W_1}{W_1} - A_2 \frac{\sin W_2}{W_2} = 0.$$

L'équation (1) montre que l'image affecte la forme de la figure de diffraction de la fente F fournie par l'objectif d'ouverture O, mais présentant en son milieu une frange sombre, avec un minimum nul dont la position varie avec le rapport des amplitudes de F_1 et de F_2, suivant (2).

Prenons, par exemple, le cas où l'objet est à une distance relativement grande D de l'objectif, la longueur focale de ce dernier étant f_{ob}, on a, suivant la relation classique :

$$(3) \quad W_1 = \sin\alpha_1 z_1 = \frac{O}{2 f_{ob}} \left(\frac{(a+b) f_{ob}}{2D} - y \right); \qquad W_2 = \sin\alpha_2 z_2 = \frac{O}{2 f_{ob}} \left[\frac{(a+b) f_{ob}}{2D} + y \right].$$

y étant le déplacement de la frange noire dû à un déplacement x du trait T.

D'autre part

$$(4) \qquad A_1 = \sqrt{a - b - x}; \qquad A_2 = \sqrt{a - b + x},$$

ce qui suppose que les largeurs de F_1 et F_2 sont négligeables.

Portant (3) et (4) dans (2), et remplaçant sin W/W par les deux premiers termes de son développement en série, on a la relation suivante, valable lorsque x reste petit :

$$(5) \qquad y = \frac{3\lambda^2 f_{ob} D}{\pi^2 O^2 (a+b)(a-b-x)} x = \frac{3}{\pi^2} \frac{\lambda}{O} \frac{i}{O} \frac{x}{a-b-x},$$

λ est la longueur d'onde, i, l'interfrange du système d'Young dans le plan de l'objectif. Il résulte de ce qui précède :

a. une déformation ou un déplacement relatif du trait T et de la fente F, inférieurs à la limite de résolution de l'objectif, se traduisent par une déformation ou un déplacement de la frange centrale noire, prévisible par (5);

b. le dispositif est utilisable en métrologie, pour repérer la position d'un trait par rapport à une fente, soit en amenant la frange centrale à égale distance des deux franges noires de diffraction qui la bordent de part et d'autre, soit en pointant la frange centrale au moyen d'un réticule placé dans le plan image;

Lorsqu'il n'est pas possible de placer la fente F et le trait T l'un contre l'autre, soit que leur parallaxe soit gênante, soit que l'organe mobile et le repère doivent être éloignés l'un de l'autre ; il suffit de projeter l'image de l'un sur l'autre avec une lentille appropriée. L'expérience a été faite pour des distances FT de 0,25 et de 2 m.

Les tableaux ci-après donnent quelques résultats obtenus par des mesures visuelles; on a constaté que, comme pour les images ordinaires, la meilleure précision est obtenue lorsque le grossissement de l'instrument d'observation est réglé de manière que la largeur de sa pupille de sortie soit $o = 0{,}2$ mm, dx désigne la précision des pointés de position du trait objet T.

Toutes les longueurs sont exprimées en microns.

$D = 3,18.10^6$; $2a = 72$; $2b = 14$.

O.	o.	x.	y calc.	y obs.	dx obs.
$3,5.10^3$..........	58	1	23	30	0,80
$6,0.10^3$..........	100	1	8,2	8,0	0,52
$12,0.10^3$..........	200	1	2,3	2,0	0,33

$D = 3,18.10^6$; $2a = 403$; $2b = 148$.

O.	o.	x.	y calc.	y obs.	dx obs.
1 $.10^3$.....	17	1	10,4	12,5	0,85
2 $.10^3$.....	33	1	2,7	3,8	0,70
$3,5.10^3$.....	48	1	1,3	1,3	2,7

$D = 3,26.10^6$; $2a = 202$; $2b = 148$.

O.	o.	dx obs.
$2,73.10^3$.....	46	0,80
$2,73.10^3$.....	260	0,26
$2,73.10^3$.....	430	0,46

Une protubérance de 4 μ de hauteur sur le côté d'un trait est très nettement discernable à 3 m de distance, avec O = 6 mm, $2a = 333$ μ; $2b = 148$ μ. La limite de résolution sur l'objet, en lumière incohérente serait environ 300 μ.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1273 et 1544; *Rev. Opt.*, **32**, 1953, p. 529.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'enthalpie et l'énergie libre.*

Note (*) de M. **Charles Bory**, transmise par M. Gustave Ribaud.

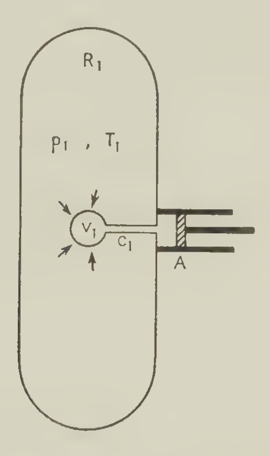
A partir des deux grandeurs d'états fondamentales que la thermodynamique attache aux systèmes matériels, énergie interne et entropie, il est possible de former, pour des usages variés, des fonctions d'états sur la dénomination desquelles les thermodynamiciens ne sont pas encore parfaitement d'accord.

Nous nous proposons de donner de ces fonctions une interprétation qui, si elle ne peut pas à proprement parler être qualifiée de nouvelle, ne nous semble pas cependant avoir été explicitée avec assez de soin.

Dans la mécanique du point matériel la relation de l'énergie s'écrit couramment en remplaçant le travail de certaines forces par une énergie potentielle d'interaction. Par exemple lorsqu'un point de masse m se déplace dans le champ de pesanteur terrestre, le théorème des forces vives s'exprime, soit en écrivant que la variation de la grandeur d'états : $1/2\ mv^2$, est égale au travail de *toutes* les forces qui ont agi sur le point, soit en écrivant que la variation de la somme $1/2\ mv^2 + mgz$, de l'énergie cinétique *et de l'énergie potentielle dans le champ terrestre*, est égale au travail des forces ayant agi sur le point, *à l'exception du poids*. Le travail de

celui-ci n'intervient pas *explicitement*, la variation de l'énergie potentielle en tenant lieu.

Cette énergie, qui est due à l'interaction entre la terre et le corps matériel envisagé, n'appartient pas en propre à celui-ci mais à l'ensemble en interaction. Cependant, comme les mouvements du corps ne modifient pratiquement pas la position de la terre, l'énergie potentielle en question ne dépend pratiquement que de la position du corps, il est donc permis de raisonner *comme si* elle lui appartenait en propre. L'énergie potentielle peut ainsi être considérée comme une fonction définie par le seul état du corps.



Ces remarques s'appliquent évidemment à un champ à potentiel quelconque. De même en thermodynamique les termes qu'on ajoute à l'énergie interne (qui au même titre que l'énergie cinétique appartient en propre au système) pour former l'enthalpie et l'énergie libre, jouent un rôle analogue à l'énergie potentielle en mécanique : ils ajoutent une énergie d'interaction qui, en fait, appartient à l'ensemble système-milieu ambiant, mais qui peut cependant être considérée comme une caractéristique du système dans l'écriture de la relation de l'énergie lorsque les transformations du système n'entraînent que des modifications négligeables dans le milieu ambiant.

Soit, par exemple, un gaz parfait contenu dans un grand réservoir où la pression est p_1, la température T_1. A l'aide du système cylindre-piston A, et par l'intermédiaire du canal étroit C_1, extrayons le petit volume v_1 de gaz, négligeable devant le volume total du réservoir. L'opération peut se faire sans changement ni de la température, ni de la pression; le milieu extérieur reçoit ainsi sur la tige du piston le travail $p_1 v_1$, *l'énergie interne du gaz extrait n'a pas varié.* Amenons ce gaz à la température T_2 et à la pression p_2 qui règnent dans un second réservoir identique au premier, l'énergie interne de E_1 devient E_2; pour effectuer la transformation il faut

fournir à la petite masse de gaz une somme travail plus chaleur telle que : $\varpi + Q = E_1 - E_2$. Nous pouvons alors, par le même dispositif que sur la figure (on remplacera l'indice 1 par l'indice 2), introduire la masse gazeuse, dont le volume est devenu v_2, en un point quelconque du second réservoir; il faut que le milieu extérieur fournisse sur la tige du piston le travail $p_2 v_2$; ici encore l'énergie interne ne varie pas. A l'extraction comme au refoulement la masse de gaz en expérience sert uniquement d'intermédiaire : lorsqu'on l'extrait elle transmet entièrement au piston le travail qu'elle reçoit du gaz ambiant, lorsqu'on la refoule le piston effectue un travail destiné à faire « un trou » dans le milieu ambiant où loger le volume v_2, le gaz introduit acquérant ainsi, en raison de sa position dans une ambiance à la pression p_2, la possibilité de nous fournir par extraction le travail $p_2 v_2$ sans diminution de sa propre énergie interne.

Si nous formons la somme : $H = E + pv$, nous obtenons l'équivalent de l'énergie totale du point matériel, l'énergie propre E jouant le rôle de l'énergie cinétique, le produit pv introduisant une énergie due à l'interaction avec le milieu ambiant et tenant par conséquent le rôle de l'énergie potentielle. Le bilan de l'opération de transvasement du réservoir R_1 au réservoir R_2, peut alors s'écrire :

$$E_2 - E_1 = \varpi + p_1 v_1 - p_2 v_2 + Q \qquad \text{ou} \qquad H_2 - H_1 = \varpi + Q.$$

L'augmentation de l'énergie interne est égale à la somme de la chaleur reçue et du travail de *toutes les forces*.

L'augmentation de l'enthalpie est égale à la somme de la chaleur reçue et du travail des forces *autres que les pressions ambiantes*, le travail de celles-ci étant couvert par le terme d'énergie potentielle pv.

Considérons maintenant, selon un schéma usuel, un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston, le tout étant en contact avec un milieu ambiant de grande capacité calorifique avec lequel le gaz échange librement de la chaleur. Gaz et milieu sont en équilibre de température et celle-ci reste constante. Si l'on effectue une transformation réversible en faisant monter ou descendre le piston, on sait que le bilan énergétique peut s'exprimer de deux façons :

a. Sur le piston le gaz reçoit du milieu extérieur le travail W, il reçoit par ailleurs la quantité de chaleur Q qui, en raison de la réversibilité, s'exprime en fonction de sa variation d'entropie par : $Q = T(S_2 - S_1)$; la relation de l'énergie s'écrit donc :

$$E_2 - E_1 = W + Q = W + T(S_2 - S_1).$$

b. On pose $A = E - TS$, le travail que le gaz reçoit du milieu extérieur est égal à l'augmentation de son énergie libre : $A_2 - A_1 = W$.

Ici encore en ajoutant à l'énergie interne, qui appartient en propre au

gaz, le terme — TS qui résulte de la possibilité d'un échange de chaleur avec le milieu ambiant et qui peut par conséquent être considéré comme dû à une interaction thermique, il est possible d'écrire la relation de l'énergie en faisant abstraction de l'échange de chaleur. Celui-ci est contenu *implicitement* dans l'énergie ajoutée — TS, qui est définie uniquement par l'état du système bien que physiquement elle ne lui appartienne pas en propre. Par exemple, dans la détente isotherme d'un gaz parfait le travail reçu par le milieu extérieur est égal à la diminution d'énergie libre, en fait ce travail est la contre-partie de la chaleur reçue du milieu ambiant, dont on fait abstraction lorsqu'on parle énergie libre.

Remarquons enfin que l'énergie interne est sans restriction définie par l'état du système; à l'inverse les énergies d'interactions pv et — TS ne sont définies par l'état que dans la mesure où les transformations envisagées ne modifient pas de façon appréciable les interactions d'où elles résultent : si, par exemple, dans l'expérience du réservoir R_1, le volume entrait v_1 représentait la moitié du volume total, le raisonnement que nous avons fait n'aurait plus de sens.

(*) Séance du 9 avril 1958.

ULTRASONS. — *Variation de la vitesse des ultrasons dans le butane normal en fonction de la température et de la pression.* Note (*) de M. **Abdelaziz M'Hirsi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

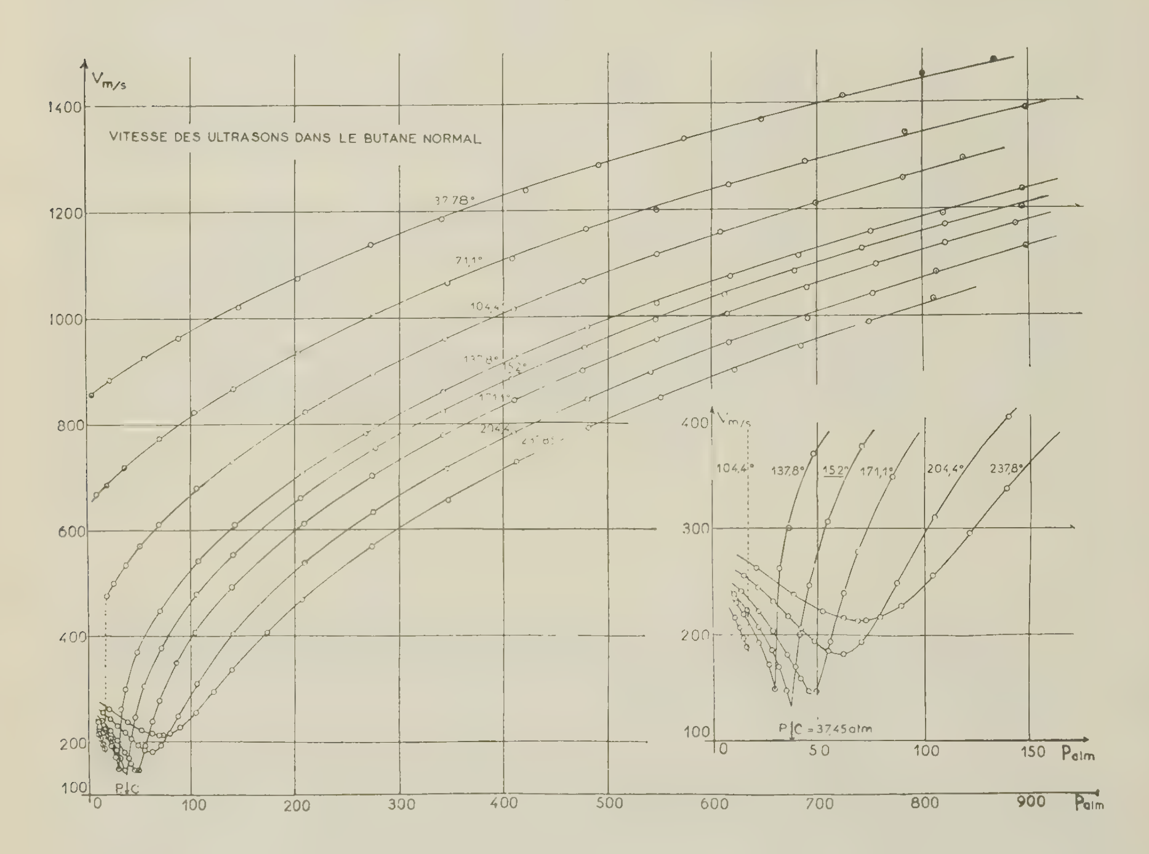
Utilisant un appareillage qui avait servi à mesurer la vitesse de propagation des ultrasons dans différents gaz [1], [2] par la méthode de la diffraction de la lumière [3], nous avons mesuré cette vitesse dans le butane normal comprimé jusqu'à 900 atm, à différentes températures comprises entre 37,78 et 237,8° C. Les isothermes choisies sont celles de R. H. Olds et ses collaborateurs qui ont fait les mesures les plus précises et les plus étendues des P. V. T. pour ce gaz [4].

Ce dernier provenait de la Philips Petroleum Co qui indique une pureté de 99,85 %. Les différentes pressions ont été obtenues au moyen d'une bouteille de réserve dans laquelle le gaz est successivement liquéfié puis réchauffé, ce qui permet de le conserver pur durant les mesures. Les résultats ont été obtenus avec un quartz de 3 mm d'épaisseur vibrant sur son harmonique 3 ($f_3 = 2{,}9$ MHz).

La précision moyenne qui est supérieure à 1 % a été améliorée grâce à de meilleures mesures de la pression.

Comme précédemment, le réseau d'isothermes montre que la vitesse passe par un minimum à une pression voisine de la pression critique.

Ce minimum est discontinu ou continu suivant que la température correspondante est inférieure ou supérieure à la température critique. La vitesse minimum enregistrée sur l'isotherme critique (152° C) est de 147 m/s. C'est la valeur la plus proche du point critique qui ait pu être mesurée. La valeur obtenue par extrapolation au point critique



serait 133 m/s. Sur l'isotherme 104°,4 on observe un accroissement très brusque de la vitesse autour de la pression 16,5 atm, qui correspond au changement de phase. Cette discontinuité n'a pu être relevée sur les isothermes 37°,78 et 71°,1 parce qu'elle correspond à une pression inférieure à 10 atm, pression limite pour la méthode optique dans le cas des gaz. On observe également sur ce réseau d'isothermes qu'à une pression donnée, la variation de la vitesse avec la température est plus grande pour l'état liquide que pour l'état gazeux.

Nous comptons utiliser ces mesures pour le calcul de la compressibilité adiabatique et du rapport des chaleurs spécifiques de ce gaz.

En conclusion, il convient de noter que le butane normal se comporte comme les autres gaz précédemment étudiés.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) A. Lacam, *Thèse J. Rech. C. N. R. S.*, n° 34, 1956.
(2) A. M'Hirsi et J. Noury, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1169.
(3) R. Lucas et P. Biquard, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132.
(4) R. H. Olds, H. H. Reamer, B. H. Sage et W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 1944, p. 282-284.

MAGNÉTISME. — *Reptation des cycles d'hystérésis dyssymétriques en fonction du nombre des cycles décrits.* Note (*) de M. **Nguyen Van Dang**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que, quel que soit l'état initial, la reptation est proportionnelle sensiblement à $(\log n)^{1/2}$, dès que n est supérieur à 20, où n est le nombre des cycles décrits, en accord avec une théorie proposée par L. Néel et prenant pour base l'existence d'un champ interne aléatoire de couplage entre les domaines élémentaires.

Lorsqu'on fait décrire à un échantillon ferromagnétique pris dans un état initial bien déterminé une série de cycles d'hystérésis successifs entre des champs magnétiques extrêmes H_B et H_A, on observe en général un déplacement d'ensemble de la boucle d'hystérésis qui dépend du nombre n des cycles décrits et auquel on a donné le nom de *reptation*.

Désignons par J_{An} et J_{Bn} les valeurs des aimantations correspondant aux extrémités A_n et B_n du $n^{\text{ième}}$ cycle, en affectant le cycle initial de l'indice 1, et posons

$$R_n^A = J_{An} - J_{A1}, \qquad R_n^B = J_{Bn} - J_{B1}.$$

Dans sa théorie de la reptation, L. Néel (1), (2) a établi que les termes de reptation R_n^A et R_n^B étaient donnés par des expressions de la forme

$$R_n^A = S_{AB}\, x_n h_r; \qquad R_n^B = S_{BA}\, x_n h_r,$$

où h_r est un champ quadratique moyen de reptation qui dépend de l'amplitude du cycle, x_n un coefficient numérique qui ne dépend que de n et où S_{AB} et S_{BA} sont des susceptibilités différentielles irréversibles correspondant aux deux extrémités A et B du cycle ; en particulier, les coefficients S_{AB} et S_{BA} sont égaux dans les modèles habituellement utilisés pour représenter les phénomènes d'hystérésis, tandis qu'ils sont nuls pour les cycles symétriques décrits après une désaimantation symétrique, du type *a* décrit ci-dessous.

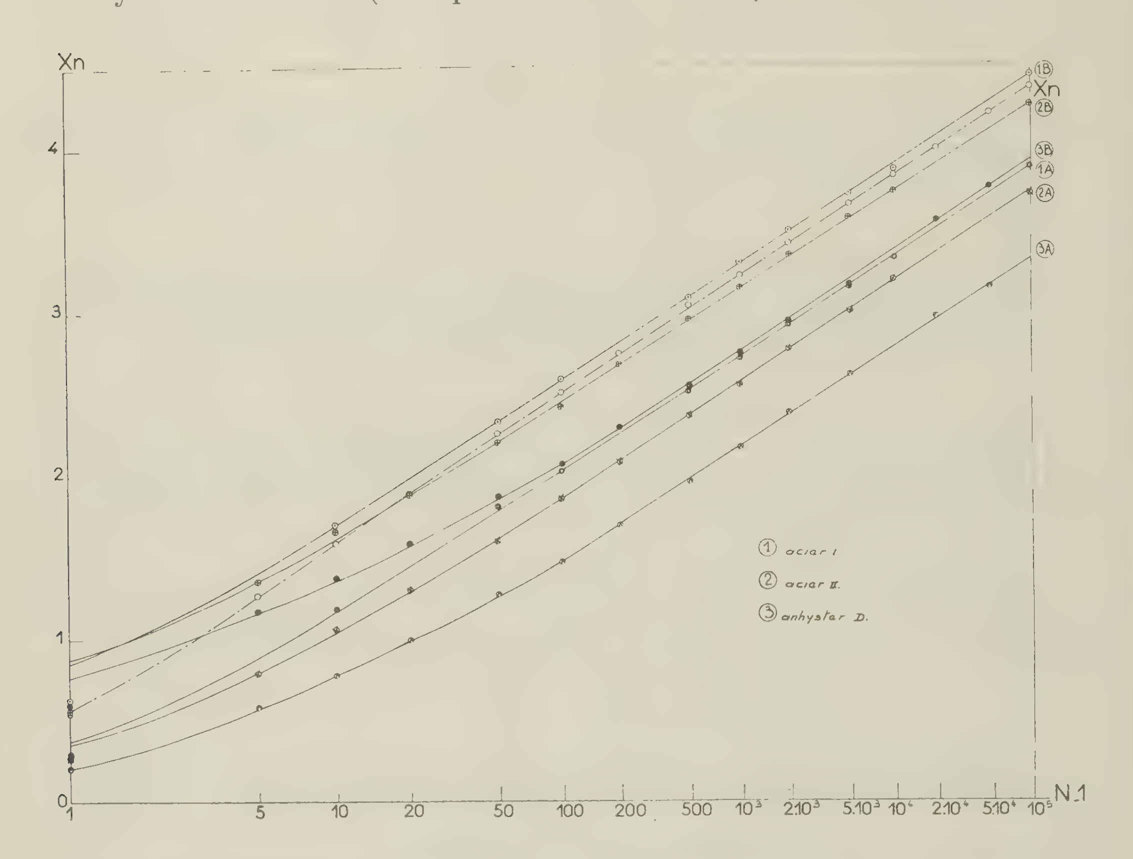
Les valeurs de x_n, calculées par L. Néel (1), varient de $x_1 = 0$, $x_2 = 0,564$ jusqu'à $x_n = 4,861$ pour $x = 10^6$. Lorsque n est très grand, x_n est approximativement donné par la formule

$$x_n^2 = 2\left[\log n - \log\left(x_n\sqrt{2\pi}\log 2\right)\right],$$

qui montre que x_n varie dans ces conditions à peu près comme $(\log n)^{1/2}$.

Dans une communication antérieure (3), nous avons montré que toutes les

substances ferromagnétiques présentaient de la reptation, aussi bien les plus douces que les plus dures. Nous donnons maintenant ici les résultats de l'étude de R_n^A et de R_n^B en fonction de n, toutes choses égales d'ailleurs, pour un fil d'anhyster D non traité (champ coercitif : $H_c = 5$ Oe) et deux fils d'acier au



carbone (I, $H_c = 15,6$ Oe et II, $H_c = 13,8$ Oe). Nous avons choisi H_A et H_B de de manière à obtenir une grande reptation à partir d'un état initial d'un des trois types suivants :

a. état initial défini par une désaimantation dans un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro, à partir d'une valeur du champ élevée vis-à-vis du champ coercitif : les cycles sont ensuite décrits entre $H_B = 0$ et $H_A = H_c$;

b. état initial obtenu après aimantation à saturation dans le sens positif : les cycles sont ensuite décrits entre $H_A = -H_c$ et $H_B = 0$;

c. état initial, à aimantation anhystérétique, obtenu en superposant un champ continu H_D à un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro à partir d'une valeur élevée : les cycles ont été ensuite décrits entre $H_B = -H_c$ et $H_A = +H_c$ (bien que le cycle soit symétrique par rapport à l'origine, on observe ici une reptation importante car l'état initial est très dyssymétrique).

Dans tous les cas étudiés, lorsque n est supérieur à 20 et jusqu'aux valeurs

les plus élevées ($n = 100\,000$), les reptations R_n^A et R_n^B sont des fonctions linéaires de $(\log n)^{1/2}$.

Dans la figure ci-contre, on a porté en fonction de $(\log n)^{1/2}$ les valeurs théorique de x_n (courbe en traits interrompus) et les valeurs expérimentales (courbes en traits pleins) pour les trois nuances : expérience du type *a* avec l'acier I, expérience du type *b* avec l'acier II et l'anhyster D. Pour chaque nuance, la valeur de h_r a été choisie de manière telle que la pente de x_n pour les valeurs élevées de n soit égale à la pente théorique. La plupart des courbes expérimentales sont décalées par rapport aux courbes théoriques. Ceci peut s'interpréter en supposant que la théorie de la reptation de L. Néel représente convenablement les phénomènes lorsque n est grand mais qu'il existe pour les faibles valeurs de n des phénomènes perturbateurs. Parmi ces phénomènes perturbateurs, il faut probablement compter les phénomènes de bascule qui viennent de faire l'objet d'une étude théorique de L. Néel ([4]).

Les expériences du type *c* donnent des résultats analogues à ceux que nous venons de décrire.

(*) Séance du 9 avril 1958.

([1]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2441.

([2]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2668.

([3]) NGUYEN VAN DANG, *Comm. Soc. Française Phys.*, Section du Sud-Est, Groupe de Grenoble, Séance du 20 février 1957.

([4]) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2313.

(*Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Grenoble*).

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'augmentation de la largeur de bande dans les tubes à propagation d'ondes du type « O ».* Note (*) de MM. **JACQUES ARNAUD** et **ROBERT WARNECKE**, présentée par M. Camille Gutton.

Dans une Note précédente ([1]), on a envisagé l'emploi de deux faisceaux dans le but d'augmenter la bande passante d'un tube à propagation d'ondes mais on peut s'attendre à une diminution correspondante du gain. Un calcul a été fait dans le cas de deux faisceaux ; il tient compte de la charge d'espace mais il néglige les non-linéarités et les harmoniques d'espace du circuit ; il suppose la présence d'un fort champ magnétique focalisateur qui astreint les électrons à une trajectoire rectiligne.

Les notations utilisées sont les suivantes :

ω, Γ, pulsation et constante de propagation de l'onde haute fréquence ;

W_1, W_2, vitesses continues des faisceaux ;

$\Gamma_1 = \omega/W_1$, $\Gamma_2 = \omega/W_2$, constantes de propagation des faisceaux ;

V_1, V_2, I_1, I_2, P_1, P_2, potentiels d'accélération, courants et densité de charge des faisceaux;

$\Omega_1^2=(e/m)(P_1/\varepsilon_0)$, $\Omega_2^2=(e/m)(P_2/\varepsilon_0)$, carrés des pulsations de plasma des faisceaux;

Par rapport au faisceau infiniment large, le champ de charge d'espace est réduit par un facteur k_{ij} pour l'action du faisceau i sur le faisceau j.

$R_c=E_0E_0^*/2\Gamma_0^2P$, résistance de couplage définie en ce point (P, puissance traversant la ligne; E_0, champ H. F. en un point arbitraire de la section; Γ_0, constante de propagation de l'onde libre du circuit);

$E_1=g_1E_0$; $E_2=g_2E_0$, champs H. F. au niveau des faisceaux;

i_1, i_2, v_1, v_2, ρ_1, ρ_2, courants, vitesses et densités H. F. des faisceaux.

Les équations fondamentales de définition du courant, de conservation de la charge et de mouvements des faisceaux s'écrivent respectivement :

$$(1)\qquad \frac{i_1}{I_1}=\frac{\rho_1}{P_1}+\frac{v_1}{W_1};$$

$$(2)\qquad (\Gamma-\Gamma_1)\frac{i_1}{I_1}+\Gamma_1\frac{v_1}{W_1}=0,$$

$$(3)\qquad (\Gamma-\Gamma_1)\frac{v_1}{W_1}+\frac{k_{11}}{\Gamma}\frac{\Omega_1^2}{W_1^2}\frac{\rho_1}{P_1}+\frac{k_{21}}{\Gamma}\frac{\Omega_2^2}{W_1^2}\frac{\rho_2}{P_2}-jg_1\frac{E_0}{2V_1}=0$$

et les équations correspondantes pour le deuxième faisceau.

Équation de perturbation de la propagation du circuit :

$$(4)\qquad E_0(\Gamma-\Gamma_0)=-j\frac{\Gamma_0^2R_c}{2}(g_1i_1+g_2i_2).$$

(1), (2), (3), (4) sont compatibles seulement si l'on a, en posant

$$k_{11}\frac{\Omega_1^2}{W_1^2}=\gamma_1^2,\qquad k_{22}\frac{\Omega_2^2}{W_2^2}=\gamma_2^2.$$

$$(5)\qquad (\Gamma-\Gamma_0)[(\Gamma-\Gamma_1)^2-\gamma_1^2][(\Gamma-\Gamma_2)^2-\gamma_2^2]-(\Gamma-\Gamma_0)\gamma_1^2\gamma_2^2\frac{k_{12}k_{21}}{k_{11}k_{22}}$$
$$+g_1g_2\Gamma_1\frac{k_{21}}{k_{22}}\gamma_2^2\Gamma_0^2\frac{R_cI_1}{4V_1}+g_1g_2\Gamma_2\frac{k_{12}}{k_{11}}\gamma_1^2\Gamma_0^2\frac{R_cI_2}{4V_2}$$
$$+[(\Gamma-\Gamma_2)^2-\gamma_2^2]g_1^2\Gamma_1\Gamma_0^2\frac{R_cI_1}{4V_1}+[(\Gamma-\Gamma_1)^2-\gamma_1^2]g_2^2\Gamma_2\Gamma_0^2\frac{R_cI_2}{4V_2}=0.$$

Deux cas particuliers vont être traités numériquement en supposant que les deux faisceaux sont peu différents, ce qui permet d'écrire :

$$\gamma_1=\gamma_2=\gamma,\qquad g_1=g_2=g,\qquad K=g^2\frac{\Gamma_1\Gamma_0^2}{\gamma^3}\frac{R_cI_1}{4V_1}=g^2\frac{\Gamma_2\Gamma_0^2}{\gamma^3}\frac{R_cI_2}{4V_2}.$$

Cas de faisceaux non couplés entre eux. — On étudie le cas où le synchronisme est approximativement réalisé avec les deux ondes lentes des deux faisceaux; on admet que les deux ondes rapides sont suffisamment loin du synchronisme

pour qu'on puisse poser :

$$\Gamma_1 - (\Gamma_1 - \gamma) \simeq 2\gamma, \qquad (\Gamma - \Gamma_2 - \gamma) \simeq 2\gamma$$

et, pour simplifier l'écriture :

$$\frac{\Gamma - \Gamma_0}{\gamma} = z_0, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_1 + \gamma)}{\gamma} = z + \delta, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_2 + \gamma)}{\gamma} = z - \delta,$$

(5) s'écrit alors

$$z_0(z + \delta)(z - \delta) + Kz = 0.$$

On a tracé sur la figure 1 la variation de la partie imaginaire ξ de $z/\sqrt{K}$ en fonction de $\varepsilon = (z_0 - z)/\sqrt{K}$ pour plusieurs valeurs de δ ; le gain réel du tube en Néper par longueurs d'onde retardée est $\gamma\sqrt{K}\xi$; ε est une fonction de la pulsation ω qu'on déduit de la courbe de dispersion et δ caractérise l'écart de vitesse des faisceaux.

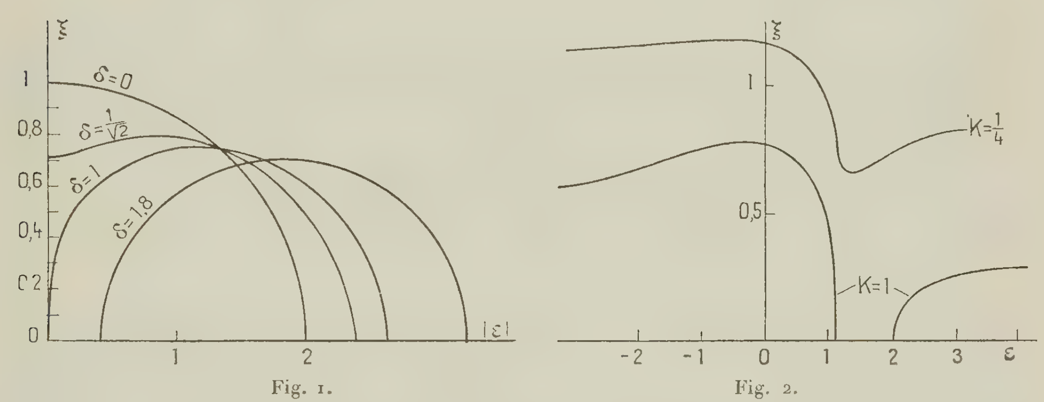


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du gain en fonction de la fréquence dans le cas de deux faisceaux non couplés.

Fig. 2. — Variation du gain en fonction de la fréquence dans le cas de deux faisceaux totalement couplés avec synchronisme entre onde rapide d'un faisceau et onde lente de l'autre faisceau.

Cas de faisceaux couplés entre eux. — On se limitera au cas où le synchronisme approximatif est réalisé entre l'onde lente du faisceau 1, l'onde rapide du faisceau 2 et l'onde de circuit ; l'onde rapide du faisceau 1 et l'onde lente du faisceau 2 sont loin du synchronisme :

$$\Gamma - (\Gamma_1 - \gamma) \sim 2\gamma, \qquad \Gamma - (\Gamma_2 + \gamma) \sim -2\gamma$$

et

$$\frac{\Gamma - \Gamma_0}{\gamma} = z_0, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_1 - \gamma)}{\gamma} = z + \delta, \qquad \frac{\Gamma - (\Gamma_2 + \gamma)}{\gamma} = z - \delta ;$$

(6) s'écrit alors

$$z_0(z + \delta)(z - \delta) + \frac{z_0}{4} \quad \frac{K}{2} \quad \delta K = 0.$$

La figure 2 donne la variation de ξ avec ε pour plusieurs valeurs de K et $\delta = 0$.

Il résulte de ces courbes qu'on peut doubler la bande passante, dans un cas pratique, pour une perte de gain de 10 dB.

(*) Séance du 31 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2239.

SPECTROSCOPIE. — *Étalons de longueur d'onde dans le spectre visible du krypton* 86 *et du mercure* 198. Note de M. **Jean Terrien**, présentée par M. André Danjon.

Mesure de la longueur d'onde dans le vide, corrigée pour l'atome non perturbé, d'une radiation du krypton 86 et de quatre radiations du mercure 198, par comparaison à la radiation du krypton 86 recommandée comme étalon par le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre.

On sait (1) qu'à la suite des travaux du Bureau International des Poids et Mesures et d'autres laboratoires, le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre a recommandé, comme étalon fondamental de longueur, la longueur d'onde dans le vide de la radiation orangée $2\,p_{10}$-$5\,d_5$ de l'isotope 86 du krypton, avec le nombre d'ondes par mètre 1 650 763,73, les atomes émetteurs étant au repos par rapport à l'observateur, et n'étant soumis à aucune influence perturbatrice.

Les travaux du Bureau International comportaient d'abord une étude des radiations envisagées (finesse, symétrie, sensibilité aux perturbations) (2), mais aussi la mesure de leur longueur d'onde par comparaison à la radiation rouge du cadmium. Les résultats de ces dernières mesures ont été recalculés en admettant comme étalon la radiation recommandée du krypton 86, dont la longueur d'onde dans le vide, inverse du nombre d'ondes indiqué plus haut, est $6\,057{,}802\,11 \cdot 10^{-10}$ m; les corrections tenant compte des influences perturbatrices ont été ensuite appliquées. Nous allons donner les longueurs d'onde obtenues du krypton 86 et du mercure 198, et les comparer aux résultats de précision comparable publiés par H. Barrell (3) et E. Engelhard (3).

Notre technique des comparaisons de longueur d'onde par l'observation photoélectrique à l'interféromètre de Michelson a été décrite (4). L'évaluation théorique de la précision accessible (5), qui est meilleure que 10^{-8} en valeur relative, a été confirmée par les écarts-types des résultats expérimentaux, tous inférieurs à 10^{-8}, atteignant même $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ dans nos sept séries de comparaison des deux meilleures raies du krypton. Les erreurs systématiques ont été recherchées avec soin.

Krypton 86. — Dans le cas de la lampe à krypton, les deux causes de

corrections sont, d'après W. Kösters et E. Engelhard [6] : l'effet Doppler-Fizeau d'entraînement des atomes par les électrons de la décharge en courant continu, et l'effet Stark interatomique proportionnel à la puissance 2/3 de la pression et de la densité de courant. Dans nos expériences, le capillaire était vu en bout, cathode côté observateur, la pression était la tension de vapeur à 63° K, point triple de l'azote, soit 0,03 mm Hg, et la densité de courant 4,1 mA/mm². La valeur des corrections est indiquée au tableau I.

TABLEAU I.

Correction aux longueurs d'onde du krypton.
(Unité 10^{-10} m).

Radiation...	$2p_{10}$-$5d_5$.	$1s_3$-$3p_{10}$.
Doppler..................	— 0,000 087	— 0,000 074
Stark.....................	— 0,000 059	— 0,000 038
Correction totale..........	— 0,000 146	— 0,000 112

La longueur d'onde de $1s_3 — 3p_{10}$, d'après nos mesures et correction faite, est indiquée en premier dans le tableau II, suivie des résultats des deux autres auteurs.

TABLEAU II.

Krypton 86. *Longueur d'onde dans le vide.*
Étalon ^{86}Kr (6 057,802 11.10^{-10} m).

	B. I. P. M.	Engelhard.	Barrel.
$1s_3$-$3p_{10}$	5 651,128 63	5 651,128 62	5 651,128 6

Mercure 198. — La principale correction, due à la présence d'argon dans la lampe sans électrodes, a été étudiée par plusieurs auteurs, en dernier par K. M. Baird [7]; après le scellement de la lampe, la pression d'argon diminue, mais n'est plus mesurable. Nous avons employé une lampe (NRC) à pression initiale d'argon de 0,5 à 1 mm Hg, et une lampe (NBS) où la pression, initialement 3 mm Hg, s'est abaissée probablement à 1,5 ou 2 mm Hg. On a estimé les corrections à — 0,000 04 et — 0,000 10.10^{-10} m.

Le tableau III reproduit les résultats corrigés de nos mesures sur les deux lampes, leur moyenne, et les résultats des deux autres auteurs.

TABLEAU III.

Mercure 198. *Longueur d'onde dans le vide.*
Étalon ^{86}Kr (6 057,802 11.10^{-10} m).

	Lampe				
Radiation.	N. B. S.	N. R. C.	B. I. P. M.	Barrell.	Engelhard.
6^1P_1-6^1D_2.. .	5 792,268 55	5 792,268 47	5 792,268 51	5 792,268 5	5 792,268 5
6^1P_1-6^3D_2....	5 771,198 59	5 771,198 55	5 771,198 57	5 771,198 5	5 771,198 5
6^3P_2-7^3S_1....	5 462,270 72	5 462,270 82	5 462,270 77	5 462,270 7	5 462,270 7
6^3P_1-7^3S_1....	–	4 359,562 47	4 359,562 5	4 359,562 5	–

Trois conclusions nous paraissent se dégager.

1° La finesse et la symétrie de ces radiations rendent possible la mesure de leur longueur d'onde à la précision de 10^{-8} et mieux encore dans le cas du krypton 86.

2° L'accord de trois laboratoires différents montre le succès des efforts récents, stimulés par l'imminence d'une décision concernant le changement de la définition du mètre, en vue d'éliminer les erreurs systématiques. Rappelons qu'une exactitude meilleure que 10^{-7} exige des précautions inhabituelles.

3° Contrairement aux résultats fondés sur la radiation rouge du cadmium, qui se dispersent sur $\pm 2.10^{-8}$ ou même 10.10^{-8} en valeur relative, la cohérence constatée ici est une nouvelle preuve des qualités de l'étalon recommandé par le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre : la radiation choisie du krypton 86 se montre déjà au moins dix fois mieux reproductible que la radiation rouge du cadmium.

(1) A. Pérard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1098.

(2) J. Terrien, J. Hamon et T. Masui, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 926 et 960.

(3) *Procès-Verbaux du Comité Consultatif pour la Définition du Mètre*, 1957, Annexes M 3, M 5 et M 10 (sous presse).

(4) J. Terrien et J. Hamon, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 740.

(5) J. Terrien, *Colloque International de spectroscopie interférentielle*, C. N. R. S., Bellevue, 1957. A paraître dans le *Journal de Physique*.

(6) *Procès-Verbaux du Comité International des Poids et Mesures*, 22, 1950, p. 137; 23 A, 1952, p. 165; *voir* aussi réf. (3).

(7) *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 455.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur les spectres hertziens d'orientation de quelques glycols*. Note de Mme **Claude Moriamez-Boullet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les spectres hertziens d'orientation de l'éthanediol, du propanediol 1.2 et du pentanediol 1.5 ont été étudiés dans un intervalle de température compris entre — 40° C et + 25° C et dans la bande de fréquence 0,1 à 25 000 MHz.

Dans le cadre d'une étude de l'influence de la longueur de la chaîne carbonée et de la position des hydroxyles sur les propriétés diélectriques des glycols, nous avons déterminé la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ de l'éthanediol, du propanediol 1.2 et du pentanediol 1.5, à des températures comprises entre — 40° C et + 25° C et dans la bande de fréquence 0,1 à 25.000 MHz.

Nous avons utilisé les dispositifs suivants :

de 0,1 à 50 MHz, pont Général Radio type 716 C, pont GR « double T » type 821 A et un comparateur d'admittances réalisé au laboratoire ;

de 50 à 300 MHz, pont Wayne et Kerr B 901 et admittancemètres GR type 1602 B;

aux fréquences plus élevées, étude du régime d'ondes stationnaires dans la ligne fendue GR 874 LBA, pour la bande 300-5.000 MHz, et dans des guides d'ondes aux fréquences 10 000 et 25 000 MHz.

Les échantillons (produits Eastman) ont été distillés sous vide et conservés en flacons scellés jusqu'au moment de l'utilisation.

Les résultats ont été analysés au moyen des représentations [1] $\varepsilon' = \varphi(f.\varepsilon'')$, $\varepsilon' = \varphi(\varepsilon''/f)$ et $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$.

Nous avons observé un premier domaine de dispersion caractérisé par un temps de relaxation unique, pour le propanediol 1.2 et le pentanediol 1.5, et par une faible distribution des temps de relaxation pour l'éthanediol.

De la représentation de $\log f_{c,1}$ en fonction de $1/T$ nous avons déduit l'energie d'activation du phénomène d'orientation dipolaire [2].

Les valeurs des paramètres caractérisant le premier domaine de dispersion sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

	t (°C).	$\varepsilon_{0,1}$.	$\varepsilon_{\infty,1}$.	$f_{c,1}$ (MHz).	E_1 (kcal/mole).
Éthanediol...	−20 (liq. surf.)	50,5 ± 0,5	7,2 ± 0,2	132 ± 7	7,5 ± 0,5
	0 (liq.)	46,2 ± 0,5	8,8 ± 0,2	370 ± 20	
	+25 (liq.)	41,8 ± 0,5	7,3 ± 0,2	1 230 ± 60	
Propane-diol-1.2...	−40	41,8 ± 0,5	9,6 ± 0,3	2,15 ± 0,07	11,6 ± 0,3
	0	32,6 ± 0,3	6,6 ± 0,2	98 ± 2	
	+25	29,9 ± 0,3	6,1 ± 0,2	460 ± 25	
Pentane-diol-1.5...	−20	33,5 ± 0,3	5,4 ± 0,2	7,8 ± 0,3	10,5 ± 0,3
	0	30,0 ± 0,3	5,4 ± 0,2	36,5 ± 1,5	
	+25	26,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2	182 ± 5	

L'aspect des différents diagrammes conduit à admettre l'existence d'une ou plusieurs autres régions de dispersion à des fréquences plus élevées; nous avons retranché des valeurs expérimentales les valeurs prévues par la théorie de Debye pour le premier domaine de dispersion et analysé, comme précédemment, les valeurs résiduelles de ε' et ε''.

Le second domaine de dispersion présente, pour ces trois glycols, une distribution des temps de relaxation, d'importance variable suivant le produit et la température.

Le tableau II donne les valeurs obtenues par $\varepsilon_{0,2}$, $\varepsilon_{\infty,2}$, $f_{c,2}$, α (paramètre caractérisant l'importance de la distribution des temps de relaxation) et E_2.

Un troisième domaine de dispersion semble apparaître pour le propanediol-1.2 et le pentanediol-1.5, mais nous n'avons pu encore en déterminer les

paramètres caractéristiques; il ne nous semble pas possible d'affirmer l'existence d'un troisième domaine dans le cas de l'éthanediol.

TABLEAU II.

	t (°C).	$\varepsilon_{0,1}$.	$\varepsilon_{\infty,2}$.	$f_{c,2}$ (MHz).	α.	E_2 (kcal/mole).
Éthanediol...	−20 (liq. surf).	7,2 ± 0,4	3,9 ± 0,4	–	0,50 ± 0,04	–
	0 (liq.)	9,2 ± 0,3	4,7 ± 0,4	5 500 ± 700	0,22 ± 0,02	
Propanediol-1.2...	40	9,6 ± 0,3	3,5 ± 0,3	45 ± 3	0,38 ± 0,03	7,5 ± 0,8
	0	7,8 ± 0,3	4,6 ± 0,2	610 ± 40	0,19 ± 0,02	
Pentanediol-1.5...	20	5,4 ± 0,2	2,9 ± 0,2	650 ± 50	0,11 ± 0,02	3,8 ± 0,4
	0	5,4 ± 0,2	3,2 ± 0,2	910 ± 50	0,08 ± 0,02	
	+25	5,0 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2 200 ± 400	0,11 ± 0,02	

Nous avons comparé, à la température 20°C, les résultats obtenus sur les glycols avec ceux publiés par d'autres auteurs sur les monoalcools de même longueur de chaîne.

Le tableau III résume cette comparaison.

TABLEAU III.

	$\varepsilon_{0,1}$.	$\varepsilon_{\infty,1}$.	$f_{c,1}$ (MHz).	E_1 (kcal/mole).
Éthanol............	25,0 (3)	4 à 4,5 (3)	1 110 (3)	4,9 (4) (état surf.)
Éthanediol.........	42,8	7,8	1 000	7,5
Propanol-1.........	21,3 (3)	4 (3)	300 (3)	5,3 (3)
Propanol-2.........	20,1 (5)	–	130 (5)	6,2 (4)
Propanediol-1.2....	30,4	6,1	420	11,6
Pentanol-1.........	15,4 (3)	3,45 (3)	222 (3)	8,8 (3)
Pentanediol-1.2.....	26,8	5,1	182	10,5

(1) R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493; K. S. COLE et R. H. COLE, *id.*, 9, 1941, p. 341.

(2) GLASSTONE, EYRING, *Theorie of rate process.*, M. G. Graw Hill, 1941, p. 547.

(3) D'après les résultats rassemblés par BROT, MAGAT et Mme REINISCH, *Kolloïd. Z.*, 1953, p. 134.

(4) F. X. HASSION et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1756.

(5) Valeur extrapolée d'après (4).

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Mesure de l'effet Hall dans les milieux anisotropes par la méthode des pointes.* Note de Mme **MICHELINE WINTENBERGER**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le dispositif à quatre pointes conductrices alignées permet l'étude des constantes de Hall de monocristaux sur lesquels on dispose de faces planes. Application à la chalcopyrite.

Nous avons décrit précédemment [1] l'utilisation de la « méthode des quatre pointes » pour la mesure des résistivités principales de monocristaux et précisé son intérêt, en particulier pour l'étude d'échantillons naturels : elle n'est pas destructive et limite les inconvénients dus aux défauts d'homogénéité des minéraux. Ceci nous a conduite à étudier l'emploi d'un dispositif similaire pour la détermination du signe et de la grandeur de l'effet Hall dans nos échantillons.

Nous considérons un cristal semi-infini limité par un plan P et, soumis à un champ magnétique uniforme $\mathbf{H}$; par deux pointes en contact avec P, on fait circuler dans le cristal un courant d'intensité I.

Soit $\mathbf{C} = \Gamma\,\mathbf{grad}\,V$ le vecteur densité de courant électrique.

Pour tenir compte de l'effet du champ $\mathbf{H}$, on écrit le tenseur Γ de conductibilité sous la forme

$$\Gamma(\mathbf{H}) = \Gamma^{s}(\mathbf{H}) + \Gamma^{a}(\mathbf{H}),$$

avec

$$\Gamma^{s}_{ij}(\mathbf{H}) = \Gamma^{s}_{ji}(\mathbf{H}) = \sigma_{ij} - A_{ijkl}H_kH_l + \ldots,$$
$$\Gamma^{a}_{ij}(\mathbf{H}) = -\Gamma^{a}_{ji}(\mathbf{H}) = -G_{ijk}H_k + \ldots.$$

La répartition du potentiel V dans le milieu est définie en outre par

(I) $\operatorname{div}\mathbf{C} = 0$;

(II) $\text{flux}_s\,\mathbf{C} = I$ à travers une surface entourant une source;

(III) $C_n = 0$ en tout point de P. C_n est la composante de $\mathbf{C}$ normale à P.

Nous considérons un repère cartésien $Oxyz$ dont les axes ont les directions des vecteurs propres de Γ^s. Le tenseur Γ prend alors la forme

$$\Gamma_{xyz} = \begin{vmatrix} \Gamma_{xx} & \Gamma_{xy} & -\Gamma_{zx} \\ -\Gamma_{xy} & \Gamma_{yy} & \Gamma_{yz} \\ \Gamma_{zx} & -\Gamma_{yz} & \Gamma_{zz} \end{vmatrix}.$$

On peut définir un repère OXYZ tel que OX et OY soient dans le plan P, OX étant la ligne des sources, et tel que le changement de coordonnées pour un vecteur écrit sous forme contrevariante s'écrive :

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = [\alpha] \begin{bmatrix} \Gamma_{xx}^{-\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma_{yy}^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{zz}^{-\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix},$$

avec $[\alpha]$ unitaire

Dans ce repère, la condition (I) s'écrit

$$\Delta V(XYZ) = 0$$

et Γ prend la forme

$$\Gamma(XYZ) = \begin{vmatrix} \Gamma & \Gamma_{XY} & -\Gamma_{ZX} \\ -\Gamma_{XY} & \Gamma & \Gamma_{YZ} \\ \Gamma_{ZX} & -\Gamma_{YZ} & \Gamma \end{vmatrix}, \qquad \text{avec} \quad \Gamma = (\Gamma_{xx}\Gamma_{yy}\Gamma_{zz})^{\frac{1}{3}}.$$

La condition (III) conduit à prendre une solution de la forme [Bateman ([2])]

$$V = \frac{I}{R_1} \sum_{n=0}^{n\infty} (a_n \cos n\varphi_1 + b_n \sin n\varphi_1) \left(\operatorname{tg} \frac{\theta_1}{2}\right)^n - \frac{I}{R_2} \sum_{n=0}^{n\infty} (a_n \cos n\varphi_2 + b_n \sin n\varphi_2) \left(\operatorname{tg} \frac{\theta_2}{2}\right)^n,$$

où, X_0 et $-X_0$ étant les abscisses des sources

$$R_1 \cos\varphi_1 \sin\theta_1 = X - X_0, \qquad R_1 \sin\varphi_1 \sin\theta_1 = Y, \qquad R_1 \cos\theta_1 = Z;$$
$$R_2 \cos\varphi_2 \sin\theta_2 = X + X_0, \qquad R_2 \sin\varphi_2 \sin\theta_2 = Y, \qquad R_2 \cos\theta_2 = Z.$$

Les coefficients a_n et b_n sont fonctions des termes du tenseur Γ. On peut montrer que les rapports a_{n+1}/a_n et b_{n+1}/b_n sont de l'ordre de Γ_{IJ}/Γ.

Dans le montage expérimental, on peut placer le deuxième couple de pointes destiné à mesurer une tension de diverses manières. En particulier, on obtient une bonne sensibilité avec le dispositif à quatre pointes alignées, équidistantes, dans l'ordre ABCD. Soit S la distance entre deux pointes consécutives, mesurée sur OX.

Si A et D sont les amenées de courant :

$$V_B - V_C = \frac{I}{S} (a_0 + a_2 + \ldots).$$

Si A et C sont les amenées de courant :

$$V_B - V_D = \frac{I}{S} \left(\frac{2}{3} a_0 - \frac{8}{3} a_1 + \frac{2}{3} a_2 + \ldots\right).$$

Or, en première approximation :

$$a_0 = \frac{I}{2\pi\Gamma} \qquad a_1 = \frac{I}{2\pi\Gamma^2} \Gamma_{XZ}.$$

On voit donc que la première disposition permet l'étude de Γ^s et la seconde l'étude de Γ^a.

Un tel dispositif pourrait ainsi permettre, en faisant varier la direction de la sonde, et la direction, le sens et l'intensité de **H**, d'étudier les différents termes de Γ en utilisant un nombre minimum de sections planes dans le cristal.

D'autre part, dans le cas particulier d'un corps isotrope de résistivité ρ et si **H** est assez petit, on peut confondre les directions des deux repères. Si **H** est dirigé suivant Oy on peut tirer la constante de Hall $R = \rho^2 G_{zxy}$ ([3]) de la relation

$$V_B - V_D = \frac{I}{3\pi s} (\rho - 4RH),$$

s étant la distance entre deux pointes consécutives.

Nous avons utilisé la sonde à quatre pointes pour la mesure de l'effet Hall dans la chalcopyrite. Pour des champs allant jusqu'à 15 000 Oe, les différences de potentiel dues à l'effet Hall sont au maximum de l'ordre du millivolt, et

sont sensiblement proportionnelles à H. De plus, $V_B - V_C$ ne dépend pas de H à la précision des mesures.

D'autre part, la variation des effets en fonction de la direction est du même ordre de grandeur que celle obtenue par de petites translations de la sonde et due aux hétérogénéités de l'échantillon. Nous n'avons donc pu définir qu'une seule constante de Hall R par échantillon, alors que la symétrie $\bar{4}2m$ permet deux constantes indépendantes.

Pour les quatre échantillons que nous avons étudiés jusqu'à présent, le signe de l'effet Hall est le même, et est celui qui correspond à une conductivité par électrons. Quantitativement, nous avons trouvé les résultats suivants :

Échantillon	1.	2.	3.	4.
ρ (Ω cm)	0,1	0,5	0,7	0,8
R (ml/cb)	4	12	15	14

(1) M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1801.

(2) H. Bateman, *Partial differential equations of mathematical physics Dover*, New York.

(3) H. S. Juretschke, *Acta. Cryst.*, 8, 1955, p. 716.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse des courbes cinétiques des réactions :* $A_{solide} + B_{gaz} \rightarrow C_{solide}$. Note de M. **Pierre Belin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Pour des pellicules recouvrantes d'épaisseur d'au moins quelques microns, l'accroissement de masse m par unité de surface d'un échantillon solide A présentant la symétrie plane, soumis à l'attaque d'un gaz B générateur d'une nouvelle phase solide C, peut souvent s'exprimer en fonction du temps t par la relation parabolique générale (1) :

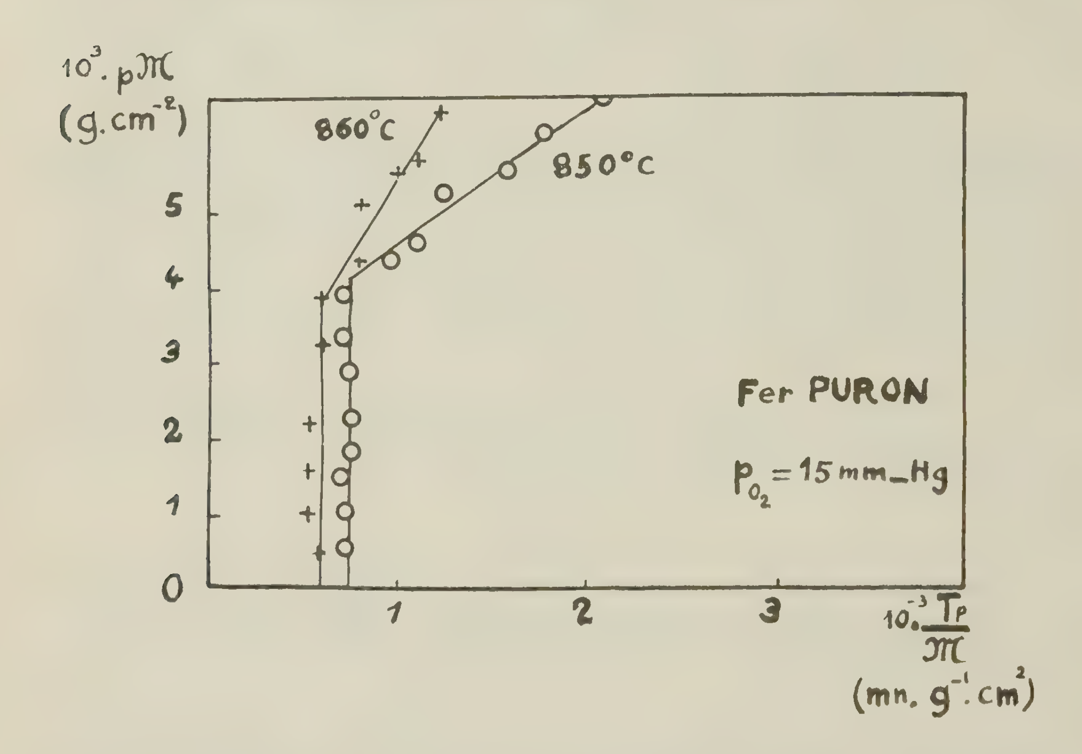
$$m^2 + 2k_2 m + k_3 = 2k_1 t, \tag{1}$$

dans laquelle $2k_1 = k_D$ est un paramètre caractéristique de la vitesse de la diffusion dont la phase C est le siège; $k_1/k_2 = k_R$, un paramètre caractéristique des vitesses des dissolutions enrichissant cette phase à ses limites interfaciales; k_3, une constante empirique éventuelle, ordinairement négative, introduite par Feitknecht (2) et dont la signification, liée à des perturbations initiales diverses (3) n'est pas celle d'une simple constante d'intégration.

Le calcul de ces paramètres à partir des courbes expérimentales n'offre aucune difficulté lorsque soit la diffusion ($1/k_R \simeq 0$), soit les dissolutions interfaciales ($1/k_D \simeq 0$) sont pratiquement régulatrices, puisque l'une ou l'autre des représentations (m^2, t) et (m, t) est alors linéaire. Quand il n'en est pas ainsi, les procédés classiques d'interpolation (4) sont plus laborieux et de

précision moindre. La méthode ici proposée remédie tout d'abord à ces deux inconvénients.

Si sur une parabole d'équation (1) on choisit des points $P_0, P_1, \ldots, P_n$ dont les ordonnées sont en progression arithmétique de raison $\mathfrak{M}$, les différences



premières Δt_i des abscisses forment elles aussi une progression arithmétique dont la raison est égale à $\mathfrak{M}^2/k_1$. Pour le rang p, on aura donc

$$\Delta t_p = \Delta t_0 + p\frac{\mathfrak{M}^2}{k_1} \qquad \text{où} \qquad p\mathfrak{M} = k_1\left(\frac{\Delta t_p}{\mathfrak{M}}\right) - k_1\left(\frac{\Delta t_0}{\mathfrak{M}}\right).$$

Par suite, quand en portant sur un diagramme $p\mathfrak{M}$ en fonction de $\Delta t_p/\mathfrak{M}$ on obtient une droite de pente a, la loi cherchée et parabolique et la constante k_1 est égale à a; quand on obtient une droite parallèle à l'axe des ordonnées, le régime est linéaire et la valeur de k_R est égale à $\mathfrak{M}/\Delta t_0$ puisque dans ce cas $\Delta t_p = \Delta t_0$.

Les constantes k_2 et k_3 s'expriment en fonction des coordonnées du sommet S de la parabole ainsi géométriquement définie : $k_2 = -m_S$ et $k_3 = m_S^2 + 2k_1 t_s$. Pour déterminer le rang $i = s$ du sommet, on écrit que l'abscisse y est minimale :

$$s = \frac{1}{2}\left(1 - 2\frac{k_1\,\Delta t_0}{\mathfrak{M}^2}\right); \qquad m_S = m_0 + s\mathfrak{M}; \qquad t_S = t_0 + s\left(\Delta t_0 + \frac{s-1}{2}\,\frac{\mathfrak{M}^2}{k_1}\right).$$

Ainsi, pour représenter l'oxydation du cobalt par l'oxygène pur sous 1 atmo-

sphère à 1 293° K, G. Valensi ([4]) avait proposé une relation parabolique avec $k_3 = 0$; $k'_D = 6,7.10^{-4}$ g^2.cm^{-4}.h^{-1}; $k_R = 1,5.10^{-2}$ g.cm^{-2}.h^{-1}. L'application de notre méthode fait cependant apparaître l'existence d'une constante $k_3 = 0,5.10^{-4}$ g^2.cm^{-4}, *positive* dont la valeur diminue lorsque l'expérience est effectuée à température plus élevée. Elle traduit donc l'existence d'une brève période d'induction, probablement liée à la formation des premiers germes, selon les idées actuelles ([5]). Elle fournit en outre $k_D = 6,6.10^{-4}$; $k_R = 1,8.10^{-2}$, valeurs qui, bien qu'en accord substantiel avec celles obtenues par interpolation classique, sont certainement meilleures.

Nos propres recherches expérimentales sur l'oxydation d'un fer Puron, contenant 0,04 % d'oxygène dissous, depuis 800 jusqu'à 860° C, sous pression d'oxygène pur de 15 mm Hg, accusent deux régimes successifs distincts (*voir* figure pour 850 et 860° C). Le premier, s'étendant sur moins de 5 mn, est purement linéaire : il semble traduire l'établissement rapide d'une couche continue par oxydation des aspérités superficielles du métal ou remplissage des failles entre les premiers îlots d'oxyde. Une méthode d'analyse moins sensible ne dénoterait qu'une constante k_3 négative. Le second, parabolique, implique une diffusion lente, pratiquement seule régulatrice ($1/k_R \simeq 0$).

En résumé, on voit donc l'intérêt de cette nouvelle méthode de dépouillement des résultats expérimentaux pour déceler les processus préliminaires caractérisant le début des réactions hétérogènes.

(1) G. VALENSI, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 489; M. BILLY et G. VALENSI, *ib.*, 53, 1956, p. 832.

(2) W. FEITKNECHT, *Z. Electrochem.*, 35, 1929, p. 142.

(3) E. A. GULBRANSEN et K. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, p. 241; W. J. MOORE, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 302.

(4) G. VALENSI, *Métaux et corrosion*, 303, 1950, p. 283.

(5) J. BARDOLLE et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 232, 1951; *Rev. Métal.*, 49, 1952, p. 613.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des constantes diélectriques de certains liquides organiques en présence de gaz à différentes pressions.* Note (*) de MM. **FLAVIEN LAZARRE** et **GRÉGOIRE VOLOVICK**, transmise par M. René Thiry.

Étude des variations de la constante diélectrique des liquides : benzène, cyclohexane, paraxylène en présence de gaz protoxyde d'azote; benzène, cyclohexane en présence de gaz carbonique en fonction de la pression.

Les mesures ont été faites par une méthode de pont en courant alternatif. Un régulateur de tension à fer saturé alimente le dispositif de mesure qui comprend : *a.* un pont « twin T G.R. 821 A » ; *b.* un amplificateur détecteur couplé à un voltmètre à lampe, permettant une précision de lecture de 5.10^{-2} pF ;

c. une cellule à liquide « Cs 501 Ferisol » contenant 21 ml d'hydrocarbure, enfermée dans l'enceinte soumise à la pression. Cette enceinte est elle-même immergée dans un thermostat à huile réglé à 25°C ± 0,1. Un étalonnage préalable de la cellule en fonction du remplissage permet de déterminer sa capacité électrique ainsi que celle des connexions. Pour un remplissage de 21 ml (remplissage initial que nous avons adopté), la capacité de la cellule a été trouvée égale à 39,45 pF. Une variation de volume de ± 10 % entraîne une variation de capacité de ± 0,2 % et une augmentation de volume de 30 % entraîne une augmentation de capacité de 0,5 %. En prenant pour le benzène à 25°C, ε = 2,2727 (d'après Hartshorn et Oliver) on trouve pour le cyclohexane à 25°C, ε = 2,109 [2,012 d'après Hooper et Krauss (1)] et pour le paraxylène ε = 2,264 [2,268 d'après Pyle (3)]. Nous avons étudié le benzène et le cyclohexane soumis à différentes pressions en présence de O_2, N_2, C_2H_4, CO_2 et N_2O et le paraxylène en présence de N_2O.

Les tableaux I, II et III donnent la valeur de la constante diélectrique du mélange résultant de la dissolution du gaz dans le liquide, les mesures étant faites au bout d'un temps suffisant pour être arrivé à saturation.

TABLEAU I.

Pression (kg/cm²).	ε constante diélectrique liquide + gaz.		
	O_2.	N_2.	C_2H_4.
0	2,273	2,273	2,273
20	–	–	2,286
40	2,285	2,287	2,300
80	2,289	2,291	–

TABLEAU II.

Pression (kg/cm²).	ε constance diélectrique liquide + N_2O.		
	Benzène.	Cyclohexène.	Paraxylène.
0	2,273	2,019	2,264
10	2,223	1,985	2,230
20	2,171	1,952	2,174
30	2,101	1,917	2,091
40	2,072	1,850	2,021
50	2,068	1,796	1,995

TABLEAU III.

Pression (kg/cm²).	ε constante diélectrique liquide + CO_2.		Pression (kg/cm²).	ε constante diélectrique liquide + CO_2.	
	Benzène.	Cyclohexane.		Benzène.	Cyclohexane.
0	2,273	2,019	30	2,106	1,945
10	2,228	2,005	40	2,052	1,905
20	2,176	1,978	50	2,038	1,804

Nous avons tenu compte de l'effet de pression sur le passage de courant, effet qui atteint 10^{-1} pF à 80 kg/cm². Nous avons négligé les effets de pressions sur les fluides, effets qui sont très faibles dans la gamme de pressions utilisées (de l'ordre de $\pm 0,12.10^{-3}$ kg/cm²).

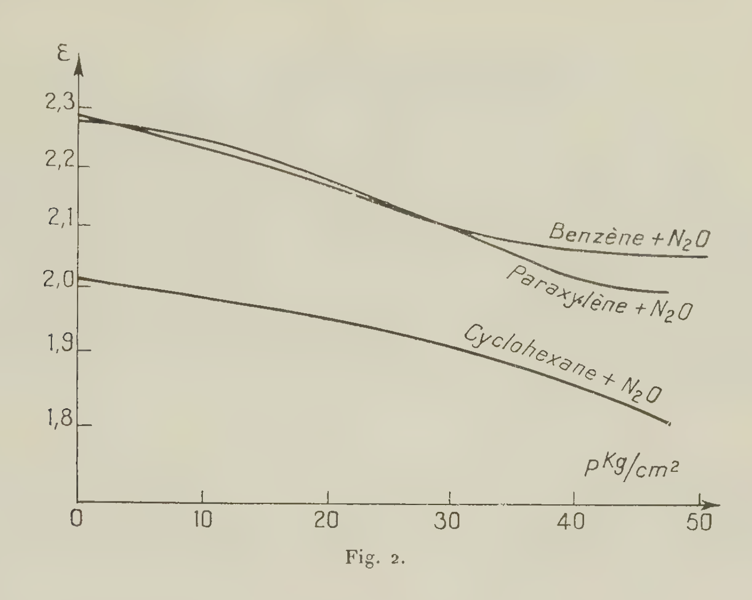


Fig. 2.

Les valeurs du tableau I sont celles du benzène en présence de O_2, N_2, C_2H_4 en prenant toujours la capacité égale à 39,45 quelle que soit la pression, donc sans tenir compte d'un éventuel ΔV entraîné par la dissolution.

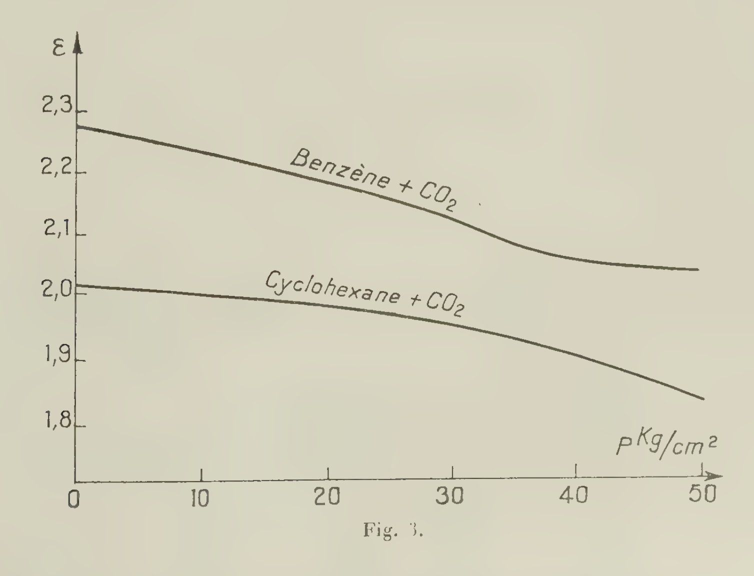


Fig. 3.

En effet, d'après ce qu'on connaît de $\Delta V/V(H_2\text{-alcool})$ (²) celui-ci est très faible dans le domaine de la pression où nous travaillons.

Dans les tableaux II et III et les figures correspondantes nous donnons les valeurs pour les mélanges : benzène + N_2O ; cyclohexane + N_2O ; benzène + CO_2, cyclohexane + CO_2, paraxylène + N_2O. Les valeurs ont été calculées en prenant la capacité corrigée, tenant compte du ΔV entraîné par la dissolution.

En effet, nous avons mesuré par ailleurs la variation de volume de benzène en présence de CO_2 à la température ambiante jusqu'à 30 kg/cm². Nous avons trouvé approximativement $\Delta V/V = 7$ % à 8 kg/cm² et $\Delta V/V = 15$ % à 22 kg/cm².

Cette variation est assez importante pour justifier la correction de capacité dont la valeur passe de 39,45 pF pour un remplissage de 21 ml à 39,70 pF pour un remplissage de 28 ml, correspondant à un $\Delta V/V = 33$ %.

Conclusion. — Les mesures que nous avons faites montrent donc un considérable abaissement de la constante diélectrique des hydrocarbures mis en présence de CO_2 et N_2O, abaissement lié à une importante dissolution de ces gaz.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) J. L. Hooper et C. A. Krauss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1934, p. 2265.

(2) A. Michels, W. De Graaff et J. van der Somme, *App. Scient. Res.*, A 4, 1953, p. 105.

(3) Pyle, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1057.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation du vinylsulfonate de sodium.* Note (*) de M. **Jacques Bourdais**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La copolymérisation du vinylsulfonate de sodium avec un second monomère, ionisable ou non ionisable, a été étudiée. Certains des copolymères obtenus possèdent simultanément, sur leur molécule, des groupes $-SO_3H$ et $-COOH$ dont on décrit les propriétés ioniques.

Le peu de données qu'on trouve dans la littérature sur la copolymérisation du vinylsulfonate de sodium (I), et d'autre part, l'intérêt que peuvent présenter les polymères sulfoniques obtenus à partir de (I), par analogie avec certains colloïdes sulfatés naturels [1], [2], nous ont amené à étudier les copolymères de (I) et d'un second monomère hydrosoluble. Deux de ces copolymères (formules II*a* et II*c*) viennent d'être étudiés par Breslow et Kutner [3], qui indiquent, par ailleurs, n'avoir pu préparer le copolymère (II*d*).

(I) $$CH_2=CH-SO_3Na.$$

Nous avons copolymérisé (I) avec les monomères suivants : (*a*) Acrylamide, (*b*) N-vinylpyrrolidone, (*c*) Acide acrylique, (*d*) Acide maléique, et obtenu

les copolymères correspondants de formule (II) :

$$\text{(II)} \qquad \left[\begin{array}{l} SO_3Na \\ | \\ CH-CH_2- \end{array}\right]_n \cdots \left[\begin{array}{cc} X & Y \\ | & | \\ -CH- & CH- \end{array}\right]_p$$

(II*a*) : $X = CONH_2$, $Y = H$

(II*b*) : $X = \overline{N-CO-(CH_2)_3-}$, $Y = H$

(II*c*) : $X = COOH$, $Y = H$

(II*d*) : $X = Y = COOH$

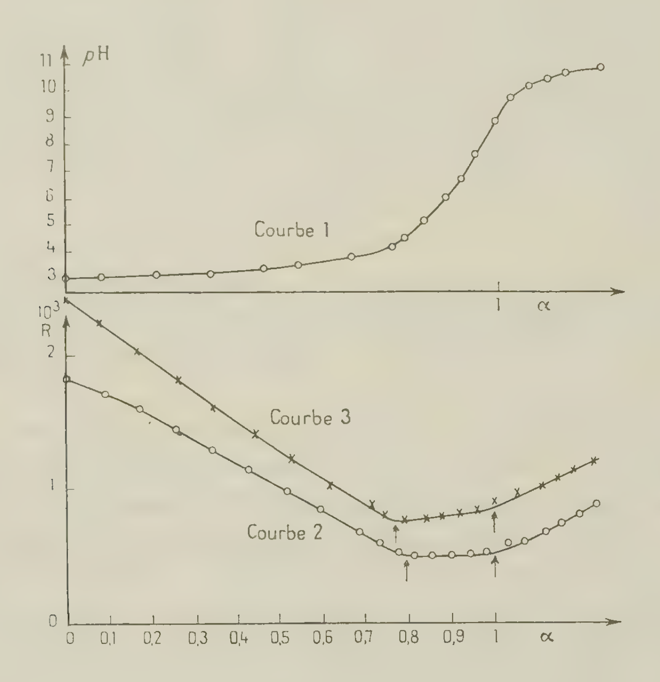
1. *Préparation des copolymères* (II). — La copolymérisation, de même que la polymérisation simple, du vinylsulfonate de sodium ont lieu assez difficilement, et, en solution aqueuse diluée tout au moins ([3]), conduisent à des rendements en polymère et à des degrés de polymérisation faibles; la même observation avait été faite par Bourdais ([4]) pour la copolymérisation de l'acrylate de sodium : dans ces deux cas, la faible réactivité du monomère ionisé a été attribuée à la répulsion électrostatique qu'exerce sur lui la chaîne polyionique du polymère en croissance. La pureté de (I) joue un rôle important : nous avons constaté que (I), préparé à partir du 2-bromoéthanesulfonate de sodium, doit être totalement débarrassé des traces d'ions Br^- qui demeurent après cristallisation et qui inhibent la polymérisation; ceci est obtenu par agitation de (I) avec AgOH.

Les copolymères (II) ont été obtenus par polymérisation des mélanges, en solution aqueuse à 20 %, de (I) et du comonomère, dans les conditions indiquées par le tableau (I). Le catalyseur, utilisé à raison de 1-2 % par rapport aux monomères, était, dans le cas du système redox, un mélange équimoléculaire de $S_2O_8K_2$ et de $S_2O_5K_2$. Les copolymères, obtenus à l'état de sels de sodium des acides polysulfoniques, ont été analysés : *a*. par dosage du soufre; *b*. par dosage de l'azote pour (II*a*) et (II*b*); *c*. par titrage conductimétrique des groupes —COOH pour (II*c*) et (II*d*); leur composition, ainsi que la composition du mélange initial des monomères, exprimées en fraction molaire de (I), m_1 et M_1 respectivement, sont données dans le tableau I. La comparaison des valeurs de m_1 et M_1 permet de classer les différents monomères, selon leur réactivité par rapport à (I), dans l'ordre : Acrylamide $\geq$ Acide acrylique $>$ N-vinylpyrrolidone $>$ (I) $>$ Acide maléique.

Copolymère.	M_1.	m_1.	Température de polymérisation (°C).	Catalyseur.	Durée de polymérisation.	Rendement. (%).	η_{sp}.
(II*a*)....	0,31	0,08	50	redox	5 mn	40	0,77
(II*b*)....	0,43	0,378	65	H_2O_2	15 h	60	0,20
(II*b*)....	0,76	0,70	50	H_2O_2	48 h	45	
(II*c*)....	0,50	0,186	85	redox	72 h	20	0,25
(II*d*)....	0,285	0,88	50	redox	24 h	12	0,10

2. *Propriétés des copolymères* (II). — La viscosité spécifique η_{sp} des copolymères (II) a été mesurée, dans l'eau, en fonction de leur concentration C : dans ces conditions, η_{sp}/C augmente par dilution, comme ceci s'observe généralement pour les polyélectrolytes : η_{sp}, pour $C = 1\,\%$, est donnée dans le tableau (I).

Du point de vue de leurs solubilités, les copolymères (II) présentent un net caractère hydrophile : ils sont solubles dans l'eau, le méthanol et les solvants, tels que la dyméthylformamide et l'acide acétique, connus pour former des liaisons hydrogène avec le soluté; ils sont, au contraire, insolubles dans l'acétone, le benzène, les éther-oxydes.



Nous avons étudié l'association des ions H^+ aux groupes $—SO_3^-$ et $—COO^-$ des copolymères (II) obtenus sous forme de polyacides après plusieurs dialyses, contre ClH dilué, de leurs sels de sodium.

Des titrages par NaOH, potentiométriques (dans ClNa 0,05 N) et conductimétriques (dans l'eau pure), de ces polyacides à des concentrations voisines de 1.10^{-3} N ont été effectués : la mesure potentiométrique du pH (électrode de verre) montre que, pour tous les copolymères, le groupe $—SO_3H$ est totalement dissocié, tandis que, pour les copolymères (II *c*) et (II *d*), le groupe —COOH est moins dissocié que celui des acides carboxyliques simples, acide propionique ou succinique, ayant même structure que l'unité monomère de (II *c*) et (II *d*) respectivement : ce dernier phénomène traduit l'existence d'interactions électrostatiques entre les différents groupes chargés $—COO^-$ et $—SO_3^-$ de la macromolécule, provoquant une rétention accrue

des ions H^+ au voisinage de ces groupes. Cependant, malgré la grande différence de leur degré de dissociation, les deux groupes $-SO_3H$ et $-COOH$ ne peuvent être titrés, en présence l'un de l'autre, que par conductimétrie.

Ces résultats apparaissent, dans le cas du copolymère (II *d*), sur les courbes de la figure 1 donnant, en fonction du degré de neutralisation α de (II *d*), d'une part le pH (courbe 1), d'autre part la conductance de la solution (courbe 2) : la courbe 2 est semblable à la courbe 3 de titrage conductimétrique d'une solution de SO_4H_2 + acide succinique dont la composition reproduit celle de (II *d*) en groupes $-SO_3H$ et $-COOH$.

L'analyse de la courbe de pH indique que le copolymère (II *d*) possède trois fonctions acide de forces différent escorrespondant : *a.* aux groupe $-SO_3H$ totalement dissocié et pour lequel le coefficient d'activité des ions H^+ est égal à 0,96 : *b.* aux deux groupes $-COOH$ de l'unité monomère d'acide succinique, dont nous avons calculé les pK′ de dissociation, comme pour un diacide, mais en extrapolant leurs valeurs à degrés de neutralisation nul et égal à 1/2 respectivement, (l'activité des anions a été confondue avec leur concentration) : ces pK′ sont égaux à 4,28 et 6,7, supérieurs aux pK′, 4,16 et 5,65, que nous avons mesurés pour l'acide succinique.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) M. B. MATHEWS, *Arch. Biochem. Biophys.*, 42, 1953, p. 41 et 43, 1953, p. 181.

(2) M. L. WOLFROM, R. MONTGOMERY, J. V. KARABINOS et P. RATHGEB, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5796.

(3) D. S. BRESLOW et A. KUTNER, *J. Polym. Sc.* 27, 1958, p. 295.

(4) J. BOURDAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 485.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Adsorption d'eau et réhydratation des alumines activées.*

Note de M. **DENIS PAPEE**, transmise par M. Paul Pascal.

L'adsorption irréversible de vapeur d'eau vient compliquer dans le cas des alumines activées l'interprétation des isothermes d'adsorption. On examinera dans quelles conditions ces isothermes peuvent être utilisées pour la mesure de la surface ainsi que l'incidence sur celle-ci du phénomène de réhydratation.

1. ADSORPTION IRRÉVERSIBLE ET MESURE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE. — Au cours d'une étude antérieure (1) l'examen des isothermes d'adsorption d'eau d'alumines activées a révélé que la première isotherme constitue la somme d'un phénomène physique et d'un phénomène irréversible. Ce dernier se poursuit lorsque la pression relative de vapeur d'eau augmente et s'achève au plus tard lorsque l'isotherme a été parcourue jusqu'à la pression de saturation. Cette première isotherme ne peut être utilisée en principe pour le calcul de la surface spécifique au moyen de l'équation B. E. T. On peut par contre appliquer cette

méthode au cycle reproductible d'adsorption-désorption obtenu ensuite où seule l'adsorption physique est en jeu.

Nous examinerons l'incidence de l'adsorption irréversible sur les mesures de surface effectuées à partir des isothermes d'eau à 25° et d'azote à —195°, en utilisant respectivement pour encombrement des 2 mol les valeurs de 10,6 et 16,2 Å^2.

Les isothermes sont décrites dans l'ordre suivant :

— isotherme d'azote sur le produit initial ;

— première isotherme d'eau puis dégazage à 25° jusqu'à obtention d'une pression d'équilibre inférieure à 10^{-2} mm Hg et détermination de l'adsorption irréversible (A. I.) ;

— deuxième isotherme d'eau après adsorption irréversible.

— isotherme d'azote après adsorption irréversible.

Les surfaces sont rapportées à 1 g du produit initial. Entre parenthèses : surfaces calculées à partir de la première isotherme d'eau.

A : Hydrargillite déshydratée 4 h à 250° : $Al_2O_3 . 0,6\ H_2O$.

B : Pseudoboehmite (gel), déshydratée 50 h à 400° sous vide : $Al_2O_3 . 0,2 H_2O$.

C : Hydrargillite, déshydratée 60 h à 180° sous vide : $Al_2O_3 . 0,6\ H_2O$.

Tableau I.

	Échantillon.	Surface (m²/g) H_2O.	N_2.	Rayon de pore (Å).
A	Initial	(250)	280	$r_1 \# 10$; $r_2 \# 20$
	Après A. I. (3,5 %)	235	260	
B	Initial	(400)	330	20 à 40
	Après A. I. (12,9 %)	250	230	
C	Initial	(450)	120	$r < 10$
	Après A. I. (12,5 %)	135	8	

Alumine A. — La surface à l'azote varie peu sous l'effet de l'adsorption irréversible. Une valeur du même ordre est fournie par l'adsorption d'eau aussi bien à partir de la première isotherme qu'après adsorption irréversible. L'existence de celle-ci entraîne deux erreurs dont l'effet est opposé et qui arrivent à se compenser.

— d'une part cette eau vient s'ajouter à l'adsorption physique ; elle atteint près de 2 % en poids dans le domaine où s'achève la formation du film monomoléculaire qui représente pour sa part 7 % environ ;

— d'autre part elle provoque une élévation de la chaleur nette d'adsorption E_1-E_L qui est de 2 000 cal/mole pour la première isotherme et de 1 500 cal/mole pour le phénomène purement physique de la deuxième. De ce fait le calcul du volume monomoléculaire par l'équation B. E. T. qui fait intervenir une valeur moyenne de E_1-E_L, tend à ne plus prendre en considération, lorsque cette

valeur augmente, les portions de surface où la chaleur d'adsorption est la plus faible.

Alumine B. — Pour ce produit l'adsorption irréversible entraîne une réduction de 30 % de la surface à l'azote. L'adsorption d'eau sur la deuxième isotherme fournit sensiblement la même surface. Par contre le chiffre calculé à partir de la première isotherme n'a plus guère la signification d'une surface en raison de la perturbation apportée par l'adsorption irréversible.

Alumine C. — La texture fine de ce produit est plus accessible à l'eau qu'à l'azote. Ici également le chiffre obtenu à partir de la première isotherme d'eau n'a plus la signification d'une surface.

En résumé l'adsorption irréversible d'eau complique de la façon suivante l'interprétation des isothermes :

— lorsqu'elle n'est pas importante les erreurs qu'elle entraîne dans l'application de la théorie B. E. T. se compensent sensiblement et les surfaces mesurées à partir de la première ou de la deuxième isotherme d'eau sont voisines de la surface mesurée à l'azote ;

— lorsqu'elle dépasse 4 à 5 % elle provoque une réduction notable de la surface mesurée à l'azote. D'autre part le calcul à partir de la première isotherme d'eau perd toute signification ;

— dans le cas d'une texture très fine la surface déjà peu accessible à l'azote, peut devenir pratiquement inaccessible après adsorption irréversible d'eau.

2. ADSORPTION D'EAU ET RÉHYDRATATION. — Le phénomène d'adsorption irréversible, qui se manifeste avec une intensité variable dans le cas de divers composés minéraux, constitue pour les alumines activées l'amorce d'une réorganisation cristalline dont la vitesse est très faible en phase vapeur, plus élevée en phase liquide, et qui conduit à la formation de bayerite. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de l'alumine de transition ρ, qui peut être obtenue à l'état pur par décomposition thermique à 180° sous vide d'une hydrargillite fine de surface spécifique égale à quelques mètres carrés par gramme ([2]).

L'immersion de l'alumine ρ dans l'eau à 25° entraîne une fixation d'eau de plus de 35 % avec transformation du solide en bayerite. Le tableau II indique les variations de la surface mesurée à l'azote et de la teneur en bayerite dosée par diffraction de rayons X.

TABLEAU II.

Traitement.	S (m^2/g).	Bayerite (%).
Produit initial	187	-
Après saturation et dégazage à 25° (A. I. 20 %)	20	–
Après réhydratation dans l'eau à 25° :		
durée 1 jour	190	65
» 2 jours	163	72
» 3 »	126	79

Après une réhydratation de 65 %, le solide possède encore une surface voisine de la surface initiale, alors que l'adsorption irréversible, correspondant pourtant à une fixation d'eau plus faible, entraîne une réduction considérable de la surface. Un comportement analogue a été observé pour l'alumine C. L'augmentation de surface qui accompagne la réhydratation traduit le réarrangement de l'eau d'adsorption irréversible en un réseau cristallin de bayerite plus compact et plus accessible à l'adsorption.

Lorsque la réhydratation se poursuit, la surface diminue. Une transformation pratiquement quantitative en bayerite est atteinte en 7 à 14 jours. Le solide obtenu réunit une perfection structurale poussée à une grande finesse de texture (surface voisine de 50 m^2/g) et sa préparation met en lumière le caractère exceptionnel de l'alumine ρ.

(1) D. Papee, *Thèse*, Paris, 1953; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 14.
(2) D. Papée et R. Tertian, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 983.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone. Préparation de β-dicétones et d'acides ε-cétoniques.* Note (*) de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyano-2 cyclopentanone réagit avec les organomagnésiens aliphatiques en donnant, avec de bons rendements, les acyl-2 cyclopentanones. On isole également une petite quantité d'acides ε-cétoniques formés par l'ouverture du cycle.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les nitriles β-cétoniques, a fait l'objet de travaux peu nombreux. Mavrodin (1), à partir du benzoylacétonitrile (I), isole des dicétones-β (II) ($R = C_2H_5$ et C_6H_5).

$$\underset{(I)}{\varphi{-}CO{-}CH_2{-}CN} \xrightarrow[H_2O]{RMgX} \underset{(II)}{\varphi{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}R}$$

Ces résultats ont été confirmés par Rehberg et Henze (2). Par contre Mousseron et Jullien (3) étudiant cette réaction avec la cyano-2 cyclohexanone, ne signalent pas la formation d'acyl-2 cyclohexanone.

La cyano-2 cyclopentanone étant une matière première très accessible (4), nous avons étudié son comportement vis-à-vis d'organomagnésiens aliphatiques, afin de comparer nos résultats avec ceux des travaux précédents. Nous nous sommes alors aperçu que cette action constituait une excellente méthode de préparation des acyl-2 cyclopentanones. Cette méthode complète heureusement les procédés déjà existants et décrits par Blaise (5) et Hauser (6).

La solution éthérée de nitrile β-cétonique (1 mol) est versée dans l'organomagnésien (3 mol). Un abondant précipité d'énolate organomagnésien se forme et réagit ensuite sur l'excès de magnésien par sa fonction nitrile. On obtient

alors, après un chauffage prolongé, un complexe soluble dans l'éther. Après hydrolyse totale à l'aide d'acide sulfurique à 25 %, on isole la dicétone-β.

$$\text{(cyclopentanone)}\!-\!CN,\ =O \rightleftarrows \text{—CN, —OH} \xrightarrow{RMgX} \text{—CN, —OMgX}$$

$$\text{—CN, —OMgX} \xrightarrow{RMgX} \text{—C(=NMgX)—R, —OMgX} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{—CO—R, =O}$$

Nous avons identifié les dicétones suivantes, en rapprochant leurs constantes de celles déjà décrites :

Propanoyl-2 cyclopentanone ($R = C_2H_5$), $C_8H_{12}O_2$, $É_{18}$ 99°; n_D^{15} 1,4836; d_4^{17} 1,032. Rdt 55 %.

Butanoyl-2 cyclopentanone ($R = n\text{-}C_3H_7$), $C_9H_{14}O_2$, $É_{11}$ 100°; n_D^{15} 1,4862; d_4^{17} 1,006. Rdt 60 %.

Pentanoyl-2 cyclopentanone ($R = n\text{-}C_4H_9$), $C_{10}H_{16}O_2$, E_{11} 117°; n_D^{15} 1,4851; d_4^{17} 0,993. Rdt. 70 %.

Les dicétones obtenues sont des liquides mobiles, à odeur forte et fruitée, donnant en solution aqueuse une coloration violette avec le chlorure ferrique.

A côté de la β-dicétone, on isole une faible quantité (5 à 10 %) d'acide ε-cétonique, formé par hydrolyse de l'acyl-2 cyclopentanone.

$$\text{(cyclopentanone)—CO—R, =O} \xrightarrow{H_2O} HO_2C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CO\text{—}R$$

Ces acides, stables, peuvent être distillés sous pression réduite. Nous les avons caractérisés par leurs points de fusion et leurs semicarbazones déjà connus ([7]).

Céto-6 octanoïque ($R = C_2H_5$), $C_8H_{14}O_3$, F 52°; semicarbazone F 187°.

Céto-6 nonanoïque ($R = C_3H_7$), $C_9H_{16}O_3$, F 39°; semicarbazone F 153°.

Céto-6 décanoïque ($R = C_4H_9$), $C_{10}H_{18}O_3$, F 46°; semicarbazone F 165°.

(*) Séance du 9 avril 1958.

(1) A. MAVRODIN, *Bull. Soc. Chim. România*, 15, 1933, p. 99.
(2) REHBERG et HENZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2787.
(3) MOUSSERON et JULLIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, (9-10), p. 690.
(4) LAMANT, *Thèse*, Paris, 1957.
(5) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1910, p. 710.
(6) C. R. HAUSER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5030.
(7) HALIT KESKIN, *Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul*, 17 A, 1952, p. 344.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cristallisation des solutions organomagnésiennes mixtes.* Note de M. **Raymond Hamelin** et Mlle **Simone Goypiron**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la cristallisation de solutions de Grignard a montré que la solubilité, la composition et la solvatation du solide obtenu dépendent beaucoup de la basicité du solvant.

Ces caractéristiques présentent un maximum ou minimum au voisinage des basicités des éthers éthylique et butylique dans le cas du magnésien du bromure d'éthyle.

Afin de mieux comprendre les relations existant entre les différents constituants des solutions organomagnésiennes de Grignard, nous avons entrepris une étude de leur cristallisation.

Cette étude a mis en évidence une propriété, à nos yeux fondamentale, de ces solutions : concentrées jusque saturation, elles laissent déposer un solide dont la composition diffère de celle de la solution mère.

En étudiant ce phénomène, nous avons dû constater tout d'abord que la définition habituelle des solutions de Grignard par leur « concentration » déterminée par les méthodes de Gilman (1) ou de Jolibois (2) était absolument insuffisante. Ces solutions ont une composition complexe comprenant trois constituants indépendants :

1° l'halogénure de magnésium X_2Mg (non solvaté);

2° le magnésien symétrique R_2Mg (non solvaté);

3° le solvant;

elles ne peuvent donc être définies que par un système de deux paramètres. Nous avons choisi les suivants :

1° le rapport molaire en R_2Mg, c'est-à-dire en « magnésium basique » dosable par un acide, méthode de Gilman (1), représenté par $[Mg_b]$;

2° le rapport molaire en Br_2Mg, c'est-à-dire en « magnésium salin » non dosable par un acide, mais accessible en dosant l'halogène par le nitrate d'argent, représenté par $[Mg_s]$.

Les résultats sont représentables sur un diagramme en triangle rectangle isocèle dont les côtés de l'angle droit forment deux axes sur lesquels nous portons respectivement $[Mg_b]$ et $[Mg_s]$.

Des composés mixtes éventuels, comme celui de Grignard « RMgX solvaté » (dont l'existence n'a jamais été démontrée), peuvent être considérés comme résultant d'équilibres entre les constituants indépendants précédents, du type de celui de Schlenk (3) :

$$X_2Mg, \text{ solvant} + R_2Mg, \text{ solvant} \rightleftharpoons 2RMgX, \text{ solvant}.$$

On pourrait s'attendre à ce que la phase solide soit formée par l'un de ces constituants.

Exemple : Solution d'un magnésien du bromure d'éthyle dans le tétrahydrofuranne (THF). — Le tableau I et le graphique résument les résultats obtenus par concentration lente des solutions saturées à 20°,

TABLEAU I.

SOLUTION		SOLIDE	
$[Mg_b]$	$[Mg_s]$	$[Mg_b]$	$[Mg_s]$
0.052	0.054	0.041	0.108
0.059	0.056	0.042	0.117
0.066	0.055	0.046	0.117
0.075	0.062	0.045	0.120
0.083	0.061	0.060	0.098
0.093	0.064	0.059	0.125

Le solide obtenu n'a pas la constitution d'un composé défini, c'est un mélange, néanmoins on peut assez bien le représenter par le point S [0,050; 0,120], qui ne correspond à aucun des constituants de l'équilibre de Schlenk.

Trois éléments du diagramme précédent retiennent notre attention :

1° la position du point M[0,053; 0,053] qui détermine la solubilité du magnésien hypothétique « Et Mg Br » (supposé non solvaté) dans le tétrahydrofuranne. Ce résultat correspond à un rapport molaire de 0,12.

2° la composition du solide obtenu, qu'on peut caractériser par le rapport : $[Mg_s]/[Mg_b] = 2,4$.

3° la « solvatation » du solide obtenu. La composition moyenne S de ce solide indique la présence de près de 5 mol de THF (4,9) par atome de magnésium, ce qui excède largement la solvatation par 2 mol de solvant généralement admise.

TABLEAU II.

Solvant.	Solubilité $n = \frac{[\text{Et Mg Br}]}{[\text{solvant}]}$.	Coordonnées moyennes du solide $[Mg_b]$.	$[Mg_s]$.	$\frac{[Mg_s]}{[Mg_b]}$.	Solvatation du solide [nombre de mol de solvant par Mg].
Benzène..........	insoluble	–	–	–	–
Anisole..........	< 0,03	0,067	0,240	3,6	2,26
$(i\text{Pr})^2O$..........	0,14	0,200	0,250	1,25	1,23
Et_2O............	0,71	0,216	0,233	1,08	1,23
Bu_2O............	0,92	0,253	0,382	1,51	0,57
THF............	0,12	0,050	0,120	2,40	4,9
Dioxanne.........	0,00 (4)			> 10 (4)	

Ceci ne peut pas s'expliquer par l'entraînement inévitable de solution puisque celle-ci a une composition en tétrahydrofuranne voisine de celle du solide (de 5,7 à 4,4 mol par atome de Mg). Ce solide analysé, n'a pas été complètement essoré, étant donné le grand risque d'hydrolyse. Nous pensons que la solvatation importante est due à une interaction du type dipôle-dipôle entre le composé magnésien et le solvant.

Il nous a paru intéressant de voir comment varient ces trois caractéristiques lorsque le même magnésien est étudié dans d'autres solvants. L'ensemble des résultats obtenus est représenté par le tableau II.

Dans ce tableau nous avons classé les solvants par basicité de Lewis croissante vis-à-vis des magnésiens, qui n'est pas nécessairement la même vis-à-vis du proton. Nous pouvons faire les remarques suivantes :

a. la solubilité des magnésiens est une fonction d'abord croissante puis décroissante de la basicité du solvant. Il semble y avoir une basicité optimale qui, dans le cas du magnésien du bromure d'éthyle, est voisine de celles de Bu_2O et Et_2O. Remarquons que la facilité de préparation du magnésien suit une loi identique;

b. le rapport $[Mg_s]/[Mg_b]$ et la solvatation du solide, dans la mesure où ces deux quantités peuvent être définies avec précision, semblent suivre une loi inverse de la précédente, présentant un minimum dans le même intervalle de basicité (Et_2O—Bu_2O);

c. les résultats relatifs à Et_2O furent difficiles à obtenir, car ce solvant donne des solutions sursaturées très stables. Ce phénomène s'explique sans doute par les similitudes de composition des phases en équilibre : liquide, 0,208-0,207; solide, 0,216-0,233;

d. nous avons signalé le dioxanne afin de montrer que la précipitation de Schlenk ([3]) n'est qu'un cas limite des précipitations envisagées ici.

L'étude de ces phénomènes et de leur interprétation théorique est poursuivie.

([1]) Gilman, Wilkinson, Fishel et Meyers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 150-158.
([2]) Jolibois, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 213.
([3]) Schlenk et Schlenk, *Ber.*, 62B, 1929, p. 920-924.
([4]) Kullman, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 866.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Indices de wolfram, de cassitérite et de bismuth natif dans la région de Saint-Renan (Finistère).* Note (*) de MM. **Louis Chauris** et **Robert Moussu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A la suite de la découverte des premiers indices de scheelite aux environs de Saint-Renan ([1]), une rapide prospection des carrières et des affleurements

naturels de cette région a révélé l'existence de plusieurs indices de cassitérite et de wolfram, ainsi que celle d'un indice de bismuth natif. Voici les points qui méritent d'être signalés :

1. *Veuden.* — La butte de Veuden, située à 1 km au Nord de Saint-Renan, est constituée par un greisen parcouru en tous sens de nombreuses veinules anastomosées de quartz contenant de la cassitérite et du wolfram.

Le *greisen* est formé de grains de quartz, de mica blanc abondant et de tourmaline; le mispickel et la pyrite sont plus rares. La tourmaline se trouve, soit concentrée dans le greisen près de son contact avec les filonnets quartzeux, soit sous forme de fines aiguilles disséminées dans ce greisen.

Les veinules du *lacis quartzeux* ont une puissance variant de quelques millimètres à quelques centimètres; elles ont souvent une disposition lenticulaire, géodique. La tourmaline y est localement très abondante; elle apparaît, soit en aiguilles isolées plus ou moins perpendiculaires aux épontes, soit plus souvent en masses enchevêtrées au cœur des veinules de quartz. La *cassitérite* et le *wolfram* sont liés à la venue quartzeuse; ils se présentent en amas de quelques centimètres répartis irrégulièrement dans le quartz.

2. *Kervenguy-Lervir.* — Les indices de Kervenguy-Lervir sont disséminés à environ 2,5 km à l'Est de Milizac, dans des greisen observés en place ou en éboulis.

a. Kervenguy : amas rocheux (actuellement détruit) situé dans un champ au Nord-Est du village de Kervenguy. Il s'agit d'un *greisen bréchique cimenté par de la tourmaline* bleu noir. Cette brèche contient des veinules de quartz géodiques, auxquelles est lié le *wolfram.* Les fragments de la brèche sont constitués essentiellement par du quartz et du mica blanc souvent englobé par le quartz; le quartz renferme aussi de la tourmaline. Le ciment est formé de tourmaline, de mica et de quartz. « Greisenification » et tourmalinisation paraissent être deux phénomènes contemporains.

b. Lervir : petites carrières ouvertes au Nord-Ouest de Lervir, sur la rive droite du ruisseau séparant Lervir de Kervenguy. Sur la hauteur, deux anciennes carrières montrent un *greisen* très riche en *filonnets quartzeux*; ceux-ci peuvent contenir des lames de *wolfram.* Près du ruisseau, une ancienne carrière permet d'observer un *filon de quartz à wolfram et bismuth natif.* Le bismuth s'y présente en petites plages d'un blanc d'argent relativement abondantes, mais ne dépassant guère quelques millimètres.

3. *Penfeunteun.* — Les indices de Penfeunteun s'observent dans deux carrières ouvertes au Sud-Est de ce village, situé à 5 km à l'Est de Milizac. La roche encaissante est une *granulite* présentant deux faciès : un faciès grenu et un faciès à tendance microgrenue riche en tourmaline. Cette granulite est parcourue par de nombreux *filons de types variés* :

a. Filonnets de quartz à *tourmaline*;

b. Filons de quartz à *mispickel*;

c. Filons de quartz à *wolfram*. Des filonnets quartzeux de puissance inférieure à 1 cm contiennent quelques cristaux de tourmaline, des lames de wolfram et du mispickel. A l'encontre du wolfram, le mispickel s'est développé, non seulement dans le filon, mais aussi dans ses épontes. Un filon de quartz puissant d'une douzaine de centimètres renferme de grandes lames de wolfram et un peu de *cassitérite*;

d. Un *greisen massif* sans veinules de quartz s'est développé dans la granulite à tourmaline; il est constitué par de la tourmaline, du mica blanc, de la *cassitérite*, du mispickel, des phyllites et du quartz.

4. *Tourous*. — La carrière de Tourous ouverte à l'Ouest de Saint-Renan montre un *filon quartzeux*, puissant de 20 cm, à *mispickel*, *cassitérite* et *scheelite*. Du mica blanc se présente, soit en lames disposées « en peigne », soit en amas de fines paillettes. Les cristaux de cassitérite enrobés dans ce mica peuvent dépasser 2 cm.

Conclusion. — La découverte de ces indices révèle une large répartition des minéralisations en wolfram et étain dans le Pays de Léon. D'autres indices, beaucoup plus sporadiques, avaient été signalés autrefois, plus à l'Est, au Folgoat, Plouvorn, Plouézoc'h et Plougasnou [2].

(*) Séance du 14 avril 1958.

[1] L. Chauris et R Moussu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2274.

[2] F. Kerforne, *Bull. Soc. Géol. Min. Bretagne*, 3, 1922, p. 328.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les œufs de Dinosaures du bassin d'Aix-en-Provence : les œufs du Bégudien*. Note de M. **Raymond Dughi** et **François Sirugue**, présentée par M. Roger Heim.

En 1936, G. Denizot [1], après un examen critique des variations des auteurs relativement à la subdivision du Sénonien en Coniacien, Santonien, Campanien, Maestrichtien, à la délimitation du Maestrichtien par rapport au Danien, et à la synchronisation de ces termes marins avec les termes du Crétacé d'eau douce du golfe de Basse-Provence (Valdonnien, Fuvélien, Bégudien, Rognacien), concluait à l'équivalence entre le Bégudien de Villot [2] et le Maestrichtien apuré par ses soins, et à la nécessité de réunir ce Bégudien au Rognacien (argiles et grès à Reptiles, calcaires de Rognac) en un Bégudo-Rognacien ou Rognacien *sensu lato*, non seulement parce qu'une phase tectonique marquée sépare le Fuvélien du Bégudien [3], mais aussi parce que ce dernier, qui est mal individualisé au point de vue paléontologique, passe latéralement de son faciès calcaire classique

à un faciès argilo-gréseux si intimement soudé aux argiles et aux grès du Rognacien qu'on a parfois confondu les deux formations. Et il pensait qu'éventuellement tout ou partie du Vitrollien pourrait être adjoint à son Bégudo-Rognacien, formulant de la sorte une prévision que l'événement a parfaitement vérifiée, puisque la découverte d'abondantes stations d'œufs de Dinosaures dans le Vitrollien inférieur a permis d'élever la limite du Crétacé supérieur fluvio-lacustre jusqu'au poudingue de la Galante ([4]).

Restait à savoir si ces remarquables fossiles, présents dans le Rognacien et dans le Vitrollien inférieur, l'étaient également dans la partie détritique du Bégudien, et cela d'autant plus qu'il a été soutenu dans un Mémoire important ([5]) que le Danien, entendu comme synonyme de Rognacien *sensu stricto*, renferme seul des restes d'œufs de Dinosaures, et que nous avions nous-mêmes trouvé des ossements de ces Reptiles dans ce Bégudien.

Nos recherches dans la bordure septentrionale du haut bassin de l'Arc, en particulier au Sud de la montagne Sainte-Victoire, apportent une première réponse à la question : le Bégudien contient des œufs entiers de Dinosaures et d'innombrables fragments de coquilles.

Ce sont d'abord, extraits des argiles rutilantes de Riouffé, à la terminaison périclinale du brachyanticlinal faillé des Harmelins, au Sud-Ouest de la Croix-de-Provence, cinq gros œufs entiers de 22×15 cm, ellipsoïdaux, assez atténués aux extrémités de leur grand axe, d'un volume de 2,6 l, pourvus de coquilles relativement minces (1,4-1,5 mm), dont voici les caractères : *mammillæ* (prismes) fortement coniques, brunes; papilles externes subhémisphériques (0,30-1 mm de diamètre), en grande majorité contiguës, mais parfois séparées par de petits intervalles, très rarement coalescentes; extrémités internes des *mammillæ* de 0,15-0,45 mm, souvent coalescentes entre elles. Des fragments de coquilles identiques se rencontrent en quantité au Sud de Sainte-Victoire, dans le Bégudien argilo-gréseux, au voisinage de la ferme de Genty, et de part et d'autre de la route de Trets à Pourcieux.

Ce sont ensuite, à Genty, venant d'une barre redressée à la verticale de grès micacés rouges ou gris riches en quartz, en muscovite et en minéraux divers (tourmaline, disthène, grenat, biotite), trois gros œufs entiers ([6]), ellipsoïdaux-oblongs, un peu affaissés sur eux-mêmes, de 22×14 cm, d'un volume de 2,4 l, pourvus de coquilles plus minces (0,9-1 mm) brisées en parallélogrammes exigus (la fragilité de la coquille semble avoir été compensée par l'épaisseur de la membrane coquillière), et dont voici les caractères : *mammillæ* cylindriques, d'un brun très clair bordé de blanc au niveau des papilles internes; papilles externes subhémisphériques, de 0,30-0,6 mm de diamètre, en grande majorité isolées les unes des autres par des intervalles et de place en place coalescentes par groupes de 2-3-4; extrémités internes des *mammillæ* de 0,15-0,30, souvent coalescentes entre

elles. Des fragments de coquilles semblables ont été trouvés, non seulement à Genty, mais de part et d'autre de la route de Trets à Pourcieux.

Des fragments très nombreux recueillis au Sud de Saint-Ser laissent soupçonner l'existence dans le Bégudien d'une troisième sorte d'œuf à coquilles plus épaisses (2-4 mm), à *mammillæ* légèrement coniques, noires, à papilles externes contiguës, subpolygonales, de 0,3-0,75 mm de diamètre, non coalescentes, à extrémités internes des *mammillæ* de 0,2-0,45 mm, coalescentes en un réseau portant par endroits une couche blanchâtre, reste de la membrane coquillière.

Il y a lieu enfin de signaler qu'un fragment de coquille, épais de 1,6 mm, à *mammillæ* très blanches, a été trouvé inclus dans les puissantes brèches bégudiennes redressées contre la face Sud de Sainte-Victoire, au Nord-Est de Coquille.

Ces œufs de Dinosaures, bien reconnaissables et différents de ceux du Rognacien et du Vitrollien inférieur, prouvent qu'au Crétacé supérieur il a existé, en Basse-Provence, une faune de Dinosaures à la fois diversifiée et variable dans le temps, et que cette faune s'est installée au moins à partir de la phase tectonique anté-bégudienne mise en lumière par G. Denizot.

Ils fournissent un argument nouveau en faveur de l'inclusion du Bégudien dans un Rognacien *sensu lato* agrandi vers le haut par l'ancien Vitrollien inférieur, et nous ajouterons que cet argument reçoit une confirmation remarquable du fait de la découverte, dans les formations du Vitrollien inférieur de Roques-Hautes, du *Lychnus marioni* Roule, qu'on croyait localisé dans le Bégudien, et d'un gros *Lychnus* orné de côtes longitudinales, malheureusement indéterminable par suite de son mauvais état de conservation et qui fut découvert par M. F. Ducos.

(1) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 6, 1936, p. 459. *Voir* aussi *Bull. Carte géol. Fr.*, no 211, 1942, p. 137.

(2) *Voir* L. Collot, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 19, 1890, p. 39.

(3) Cette phase tectonique a été rapprochée de la révolution laramide par certains auteurs, mais celle-ci est post-danienne.

(4) *Voir* R. Dughi et F. Sirugue, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 707 et 907.

(5) *Voir* A. F. de Lapparent, *Mém. Soc. géol. Fr.*, no 56, 1947.

(6) Ces œufs ont été découverts en présence de MM. Billerey et Attignon.

(7) Les nombreux *L. marioni* de Roques-Hautes sont rigoureusement conformes à la diagnose de l'espèce (J. Repelin, *Monographie du genre Lychnus*, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 23, fasc. 1, 1920). Dans le Bégudien (Moulin du Pont-de-Velaux), on observe à côté du *L. marioni* typique, une forme plus petite à l'état adulte que nous nommerions volontiers var. *minor*.

(*Musée d'Histoire naturelle, Aix-en-Provence.*)

PESANTEUR. — *Sur un pendule pour la mesure des déviations périodiques de la verticale en un lieu.* Note de M. **Pierre-Antoine Blum**, présentée par M. Charles Maurain.

Les variations périodiques de la verticale en un lieu sont généralement mesurées à l'aide de pendules horizontaux, simples ou doubles, à suspension de type Zöllner; l'embase de ces pendules est reliée au sol par l'intermédiaire de trois vis calantes, permettant un réglage en position et en sensibilité. Les enregistrements obtenus sont affectés d'une dérive importante, attribuée par la plupart des auteurs à des mouvements du sol (thermiques ou autres).

Attribuant la plupart des dérives à l'appareillage, nous avons voulu rendre ce type de pendule aussi stable que possible : construit entièrement en silice fondue, l'appareil se compose d'une masse pendulaire de 5 g environ, suspendue par deux fils de quelques centimètres de longueur et 10 μ de diamètre; les extrémités de ces fils sont soudés au bâti par l'intermédiaire d'un dispositif de réglage; le bâti repose en trois points, soit directement sur la roche, soit, lorsque le sol est friable, sur une plaque de silice rendue le plus solidaire possible du sol.

Le système de réglage se compose pour chaque extrémité de fils, de deux tiges verticales parallèles auxquelles est soudée, de chaque côté, une tige perpendiculaire. Par charge et déplacement de masses sur ces dernières on obtient par flexion de faibles mouvements des points de fixation des fils. Les mouvements de l'extrémité du premier fil permettent le réglage de la position du pendule, ceux de l'extrémité du second, possible seulement dans un plan vertical perpendiculaire, permettent le réglage de la sensibilité. Ce système n'étant valable que pour des réglages fins on dégrossit, soit en aplanissant préalablement le sol, soit en déformant par chauffage les pieds du bâti.

Enfin, le pendule ayant une période d'environ 2 mn, on peut amortir ses oscillations en y collant une fine lame d'argent qui se déplace dans le champ d'un petit aimant en ticonal.

De tels dispositifs, dont plusieurs exemplaires ont été réalisés, sont à l'étude depuis quelques mois dans les caves de l'Institut d'Astrophysique, à 25 m de profondeur; ils permettent d'obtenir par enregistrement optique, à 4 m, des courbes dénotant une sensibilité constante de l'ordre de 4 cm pour 10^{-7} rad. Les dérives sont très faibles.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Organogénèse de la fleur axillaire chez quelques Capparidacées.* Note de M. **Moustapha Hadj-Moustapha**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le bourgeon floral chez les *Cleome spinosa* Jacq., *Gynandropsis gynandra* (L.) Briq., *Polanisia graveolens* Raf. et *Capparis spinosa* L. présente, avant la formation des sépales, une zonation qui ressemble à celle d'un point végétatif.

Cleome spinosa. — Nous avons précédemment montré que l'anneau initial inflorescentiel édifie des bractées, immédiatement suivies du méristème floral axillaire ([1]). A l'aisselle d'une bractée à peine ébauchée ce méristème floral, à l'état d'initium gemmaire, grandit et émerge à la surface de l'apex inflorescentiel; il constitue alors un primordium gemmaire présentant un aspect méristématique homogène P. g. (*fig.* 1). Plus tard, la zonation s'établit dans le bourgeon floral : l'activité des cellules axiales centrales se ralentit (leur charge en acides ribonucléiques diminue considérablement); c'est un *méristème d'attente* (*fig.* 2). En dessous de celui-ci, un *méristème médullaire* dont les cellules sont rangées en files fournit la moelle du pédicelle floral (*fig.* 3 et 6); latéralement, un méristème annulaire très actif va engendrer les sépales qui se forment successivement et en contiguïté (les deux latéraux d'abord et ensuite les deux autres : le dorsal et le ventral) (*fig.* 7). Ainsi les sépales représentent « deux hélices, dont le fonctionnement est rythmique, fournissant chacune l'un des deux primordiums qui apparaissent simultanément » ([2]). Ce méristème est donc un *anneau initial.* Les primordiums des pétales (*fig.* 7) naissant en même temps et en discontiguïté, il est impossible de prolonger les deux hélices au-delà des sépales; corrélativement, l'anneau initial, à l'encontre d'un anneau initial végétatif, ne se régénère pas; il s'épuise. Nous l'appellerons *anneau initial floral.* Les pétales, logés dans les coins laissés par les sépales et sans rapport avec la disposition des étamines sur le bouton floral, semblent être formés par les derniers vestiges de l'anneau initial floral.

Sur les bords du méristème d'attente, on distingue, après la formation des pièces périanthaires, un *méristème staminal* très actif, alors qu'au centre l'activité reste réduite (*fig.* 4). Quand les primordiums staminaux pointent sur le bouton floral, la région centrale du méristème d'attente s'active et constitue un *méristème pistillaire* (*fig.* 5) qui s'engage dans l'édification du pistil (le gynécée et son gynophore).

Gynandropsis gynandra. — Les différents stades de l'ontogénèse se déroulent sensiblement comme dans l'espèce précédente, mais au cours de la croissance de la fleur, les étamines restent soudées à leur base avec

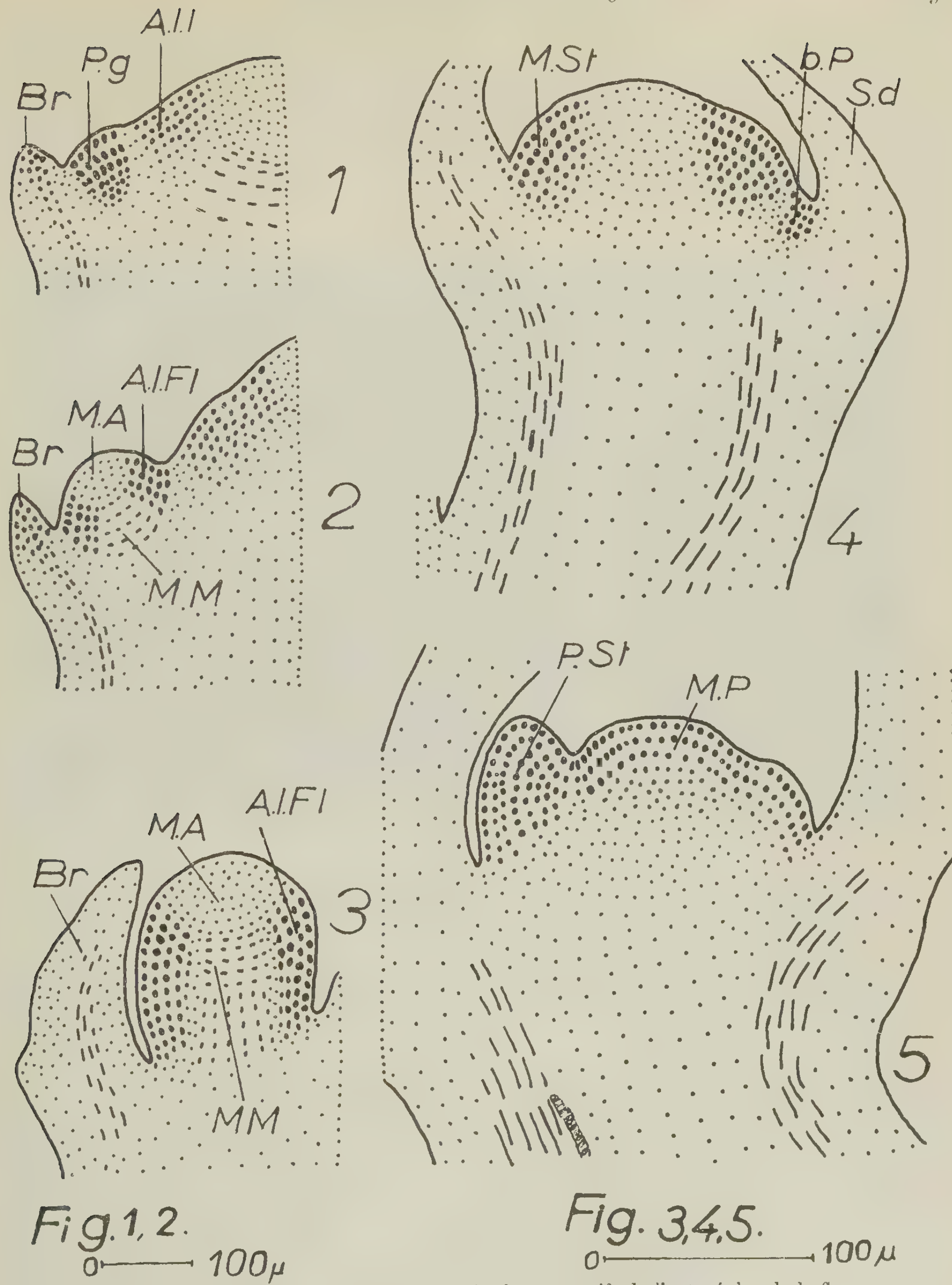


Fig. 1, 2, 3, 4 et 5. — *Cleome spinosa*. Stades successifs de l'ontogénèse de la fleur d'après des préparations contrôlées par le test de Brachet.

Fig. 1. — Primordium gemmaire. Fig. 2. — Bourgeon floral avant la formation des sépales.

Fig. 3. — Bourgeon floral après formation des deux sépales latéraux (non visibles sur la coupe).

Fig. 4 et 5. — Fonctionnement du méristème d'attente.

Fig. 4. — Le méristème staminal. Fig. 5. — Le méristème pistillaire.

A. I. Fl., anneau initial floral; A. I. I., anneau initial inflorescentiel; b. P., bord du pétale; Br., bractée; M. A., méristème d'attente; M. P., méristème pistillaire; M. St., méristème staminal; P. g., primordium gemmaire; P. St., primordium staminal; S. d., sépale dorsal.

la partie inférieure du gynophore. Ainsi la fleur adulte présente, outre le gynophore, un gynandrophore.

Polanisia graveolens. — Chez cette espèce, aussitôt après la formation des sépales et des pétales, nous reconnaissons dans le méristème d'attente à la fois le méristème staminal et le méristème pistillaire (il n'y a ni gynophore, ni gynandrophore).

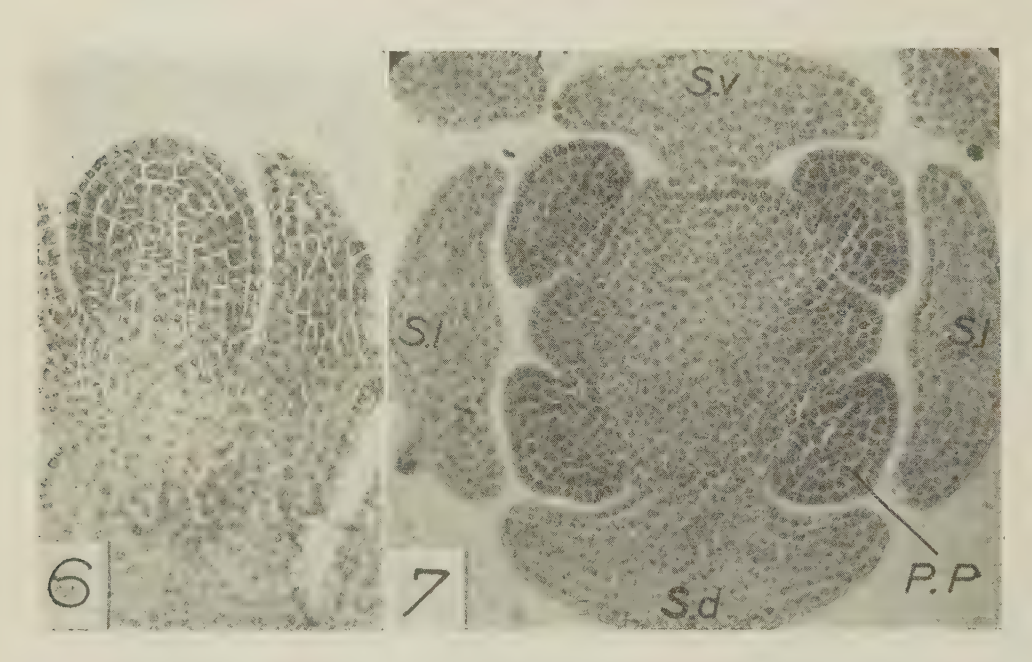


Fig. 6 et 7. — *Cleome spinosa* (test de Brachet).
Fig. 6. — Photographie correspondant à la figure 3. (× 300.)
Fig. 7. — Coupe transversale au niveau de l'insertion des primordiums des pétales. (× 190.)
P. P., primordium du pétale; S. l., sépale latéral; S. v., sépale ventral; S. d., sépale dorsal.

Capparis spinosa. — Les fleurs du Câprier sont axillaires et isolées ([3]). Le périanthe est constitué comme chez les trois espèces déjà décrites, mais les sépales qui apparaissent en premier lieu sont le dorsal et le ventral. De plus, le méristème staminal prend la forme d'un bourrelet qui initie, de haut en bas, un grand nombre d'étamines; les premières sont du côté du pistil, les dernières du côté du périanthe. Cette organogénèse basipète est une preuve irréfutable de l'indépendance entre les deux méristèmes organogènes dans la fleur : l'anneau initial floral et le méristème d'attente.

Conclusion. — L'ontogénèse des fleurs axillaires étudiées se fait par différentes modalités, mais elles ont toutes ceci de commun : les pièces florales périanthaires et les pièces fructifères sont différentes aussi bien par leur disposition sur le bouton floral que par le méristème qui leur a donné naissance; les premières sont formées par un anneau initial (L. Plantefol) ici floral, les dernières par un méristème d'attente (R. Buvat).

(1) M. Hadj-Moustapha, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 710.
(2) L. Plantefol, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 1948, p. 76.
(3) M. Hadj-Moustapha, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 304.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogénie comparée d'une fleur latérale et de la fleur terminale chez l'*Agrimonia eupatoria *L.* Note de Mme **Renée Phelouzat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

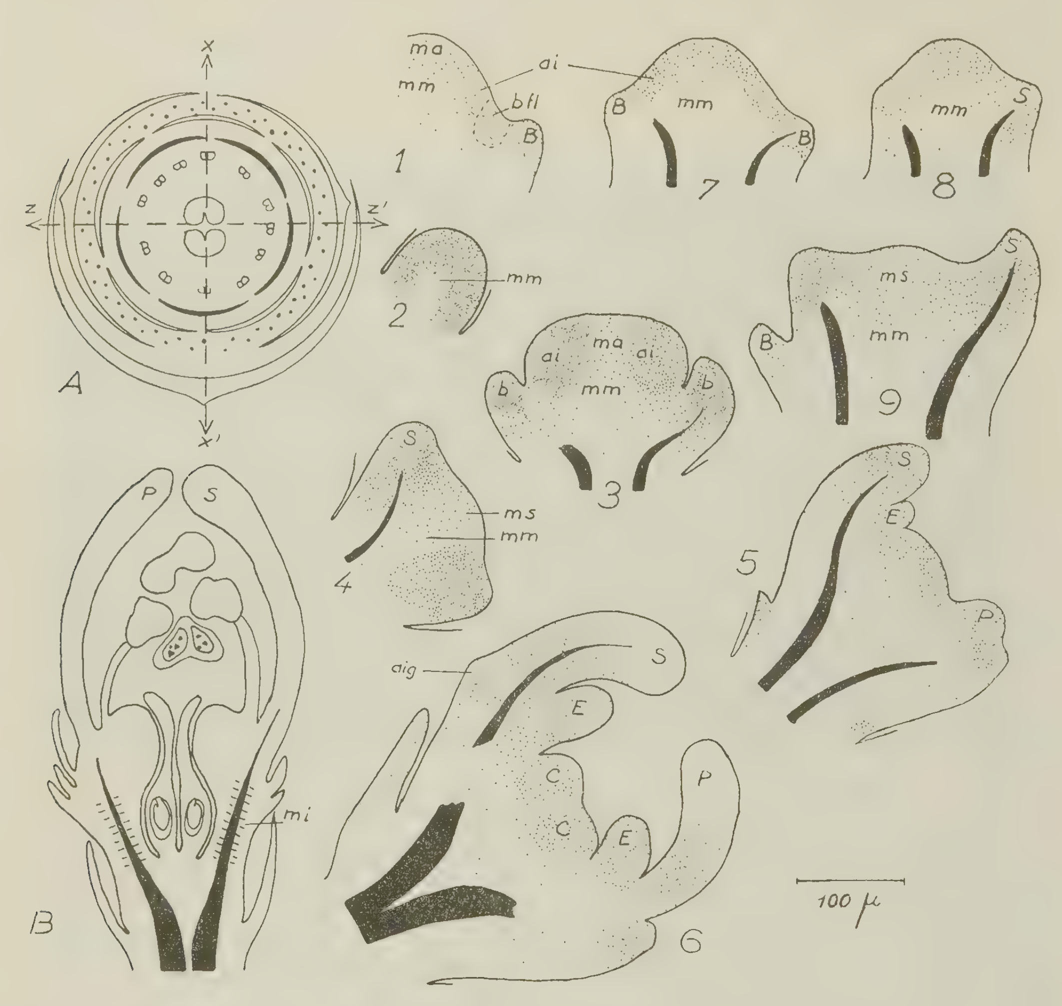
La fleur terminale clôt le fonctionnement de l'inflorescence; l'anneau initial reste visible jusqu'à la formation des sépales, et le méristème d'attente devient organogène pour les éléments reproducteurs. La fleur latérale se crée à partir du bourgeon axillaire d'une bractée. Dans les deux cas, le développement est identique et la périgynie est acquise secondairement.

Le méristème apical de l'inflorescence d'Aigremoine a été étudié à propos d'une Note récente (1); il donne naissance, à l'aisselle de petites bractées, à des rameaux très courts portant deux bractéoles et immédiatement une fleur terminale. La fleur est périgyne (*fig.* A et B); deux carpelles, contenant chacun un ovule, sont fixés au fond d'une coupe conique; sur le bord supérieur et externe du conceptacle s'insèrent les autres pièces florales : 5 sépales libres, 5 pétales jaunes, libres aussi, et les étamines en nombre variable (12 en général). Des aiguillons crochus et très durs forment une sorte de collerette sous les sépales. Le fruit est sec et indéhiscent.

Pendant un temps de durée variable, 30 à 90 fleurs latérales sont ébauchées; l'inflorescence suit le type de fonctionnement d'une grappe simple. Puis les dernières bractées axillent un bourgeon qui avorte assez tôt, ou bien aucune formation méristématique ne s'élabore à leur aisselle. C'est alors que le méristème apical de l'inflorescence engendre une fleur terminale.

1. *Ontogénie d'une fleur latérale.* — A l'aisselle d'un primordium de bractée (*fig.* 1), contre l'anneau initial restauré, des mitoses organisées en forme de coquille (*shell-zone* des auteurs anglo-saxons) isolent un îlot méristématique à partir duquel se construisent les tissus du bourgeon floral. Ce méristème augmente de volume, il devient sphérique et donne naissance, latéralement, à deux bractéoles d'orientation sensiblement perpendiculaire à l'axe de la bractée. Seul le méristème médullaire a pris son individualité; il est recouvert par un manteau méristématique homogène (*fig.* 2). Mais au stade suivant, lorsque les ébauches de bractéoles se sont détachées, l'apex (*fig.* 3, coupe orientée suivant le plan des bractéoles) montre nettement un anneau initial très méristématique entourant une zone apicale axiale (ou méristème d'attente) moins sidérophile; en

dessous, le méristème médullaire est actif. *La zonation du bourgeon axillaire s'est précisée avant la sortie des sépales.* Ensuite les sépales se dévelop-



Ontogénie de la fleur d'*Agrimonia eupatoria* L.

Fig. A : diagramme. — Fig. B : schéma d'une coupe longitudinale de la fleur. — Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6 : étapes dans l'ontogénie d'une fleur latérale. La figure 3 est une coupe orientée à 45° de l'axe de l'inflorescence, perpendiculaire à la bractée (orientation zz' du diagramme). Les autres figures sont des coupes axiales pour l'inflorescence entière et pour la bractée axillante, elles sont dans leur position naturelle (orientation xx' du diagramme). — Fig. 7 : sommet d'une inflorescence en fin passant d'évolution. — Fig. 8 : sortie des sépales de la fleur terminale. — Fig. 9 : coupe de la fleur terminale par un sépale au stade d'ébauche.

ai, anneau initial; *b fl*, bourgeon floral; *ma*, méristème d'attente; *mm*, méristème médullaire; *ms*, méristème superficiel; *mi*, méristème intercalaire; *B*, bractée; *b*, bractéole; *S*, sépale; *P*, pétale; *E*, étamine; *C*, carpelle; *aig*, aiguillons (en pointillé, les zones méristématiques; en noir, le procambium).

pent (*fig.* 4); ils entament profondément l'anneau initial et sont disposés sur les deux hélices foliaires qui débutent avec les bractéoles; très vite les primordiums de pétales apparaissent aux commissures des sépales (*fig.* 5),

puis, vers le centre, viennent les primordiums d'étamines sans formation apparente d'un bourrelet androcéen. Le bombement central résiduel, méristématique, est utilisé totalement pour les deux carpelles (*fig.* 6). A ce stade, sous les sépales, un bourrelet circulaire est le lieu d'initiation des aiguillons. Ainsi les différents organes de la fleur sont mis en place et leur position annoncerait plutôt une fleur à ovaire supère.

Le déroulement de ces phénomènes est très rapide. Aucune limite nette ne peut être tracée entre l'anneau initial et le méristème d'attente, au moment de la sortie des sépales. Nous ne pouvons donc préciser dans quelle mesure les pétales utilisent seulement le reste de l'anneau initial, ou empiètent partiellement sur le méristème d'attente. Il n'y a plus, assurément, de régénération de l'anneau initial; mais le méristème superficiel continue de s'accroître par des mitoses anticlines en même temps que se fait l'érection des primordiums. Sous le méristème superficiel, le *méristème médullaire* et latéralement, les *soubassements des sépales* donnent les tissus du réceptacle.

La périgynie de la fleur s'établit dans une seconde phase. Le réceptacle commence légèrement à se creuser par croissance différentielle, et au fur et à mesure que les organes floraux se développent, un *méristème intercalaire* s'installe latéralement dans le réceptacle, ménageant les cordons de procambium en voie d'élongation; les sépales, les pétales et les étamines remontent au-dessus de l'ovaire et le bord interne de la coupe forme un anneau de grandes cellules se resserrant autour des styles (*fig.* B). Les faisceaux carpellaires ne sont pas atteints par cette croissance, la partie basale du réceptable ne s'agrandissant plus guère que par élongation cellulaire.

2. *Ontogénie de la fleur terminale.* — En fin d'évolution, la zonation du sommet de l'inflorescence s'atténue progressivement; le méristème d'attente, sidérophile, s'enrichit en mitoses et l'anneau initial est situé plus haut sur le cône apical (*fig.* 1 et 7). Les sépales de la fleur terminale apparaissent en utilisant l'anneau initial (*fig.* 8), sans qu'aucune transformation importante n'ait annoncé le début de l'ontogénèse florale; ce n'est que la position particulière des primordiums, situés sur un même plan perpendiculaire à l'axe de l'inflorescence, qui fait penser que ce sont des sépales et non plus des bractées. Les phénomènes ultérieurs suivent le même modèle que celui de la fleur latérale.

Lorsqu'elle apparaît, la fleur terminale manifeste toujours une légère avance sur les fleurs latérales sous-jacentes, ce n'est que la cinquième fleur environ qui présente le même stade de développement.

En conclusion, la fleur latérale s'élabore à partir d'un méristème nouvellement créé qui passe par une phase végétative très courte, tandis que la fleur terminale utilise le méristème apical de l'inflorescence.

Il est intéressant de remarquer que, au contraire des feuilles et des bractées, la parenchymatisation des sépales et des pétales débute dans la partie supérieure.

([1]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2525.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Répartition et signification des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse chez* Lens culinaris *L.* Note de M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la répartition des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse met en évidence les différentes étapes de l'organogenèse : apparition d'une polarité apicale, puis simultanément développement des primordiums cotylédonaires et formation d'un apex homogène, enfin organisation de cet apex tandis que s'édifie le méristène radiculaire.

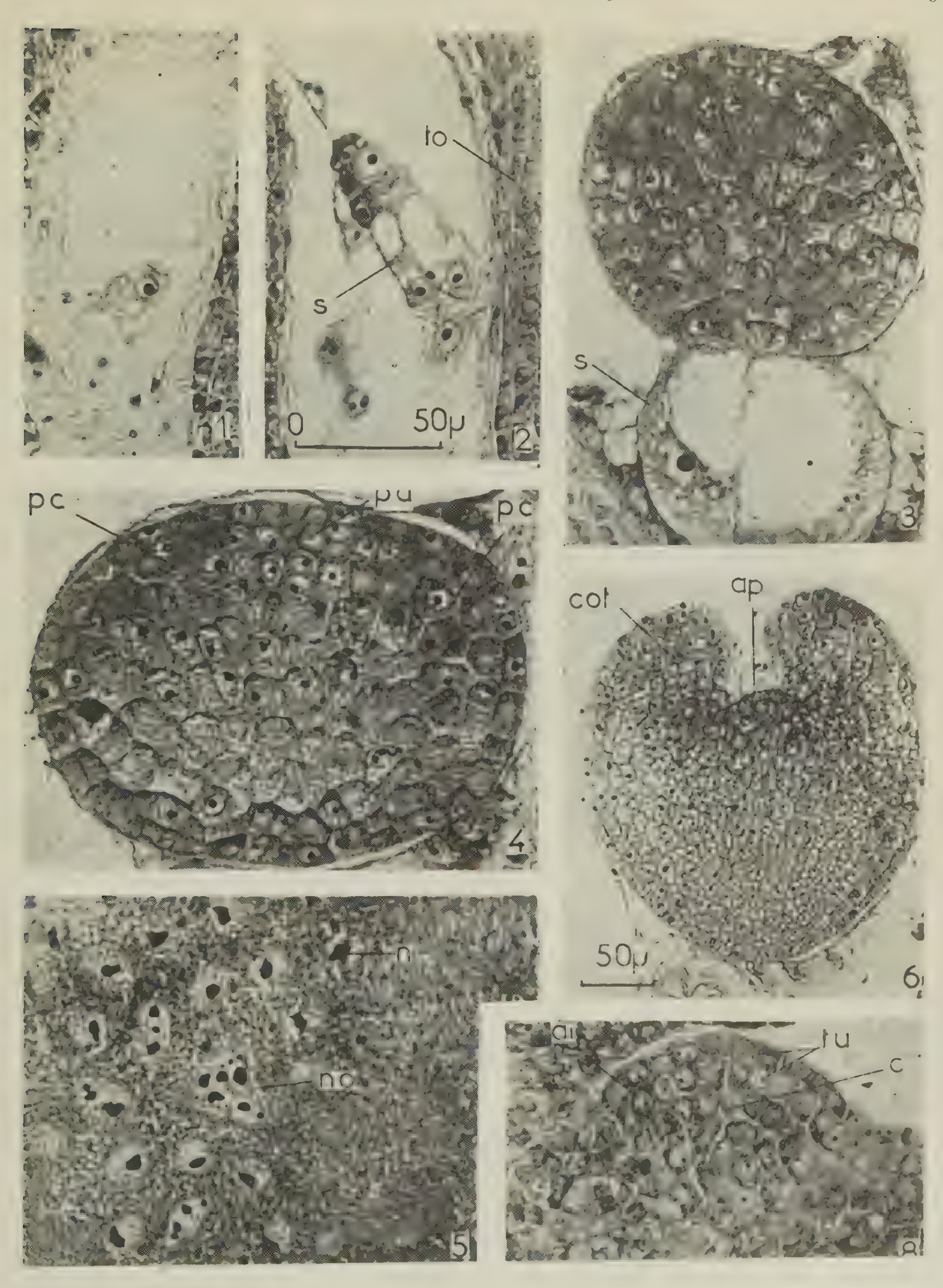
A la suite de l'étude de l'évolution cytologique des cellules embryonnaires ([1]), il nous est apparu intéressant de considérer la répartition histochimique des acides ribonucléiques au cours de l'embryogenèse, dans l'ovule, l'albumen, le suspenseur, et plus particulièrement l'embryon.

1° Le zygote (*fig.* 1) se caractérise par une basophilie du cytoplasme peu prononcée au test de Brachet, tandis que les tissus ovulaires réagissent nettement à la pyronine. Une augmentation croissante de la quantité d'acides ribonucléiques (ARN) s'enregistre dès l'embryon hexacellulaire (*fig.* 2); le suspenseurs, bien que très vacuolisé, en présente une teneur appréciable ainsi que l'albumen, et l'on remarque, dans l'ovule, une plus grande basophilie dans la région du hile et du funicule, lieu d'une zone méristématique active.

Cette *phase d'enrichissement* se poursuit. Au stade sphérique, la répartition des ARN est *homogène* (*fig.* 3). L'albumen filamenteux et non cellulaire se développe, constitué par d'énormes noyaux et par un cytoplasme fortement basophile. Simultanément, une disparition progressive des ARN se produit au niveau de l'ovule et du suspenseur.

2° Si une légère *polarité* se manifeste dès l'acquisition de la symétrie bilatérale, cette polarité s'accentue peu après.

Une abondance significative des ARN apparaît au *pôle apical* pa (*fig.* 4) tandis qu'une coloration plus foncée encore, latérale et subterminale, indique la formation de deux *soubassements cotylédonaires* pc aux dépens du corps embryonnaire lui-même. Les tissus ovulaires ne réagissent plus que très faiblement au test de Brachet. L'albumen, à noyaux volumineux et multinucléolés (*fig.* 5) possède, au contraire, une quantité constante d'ARN.

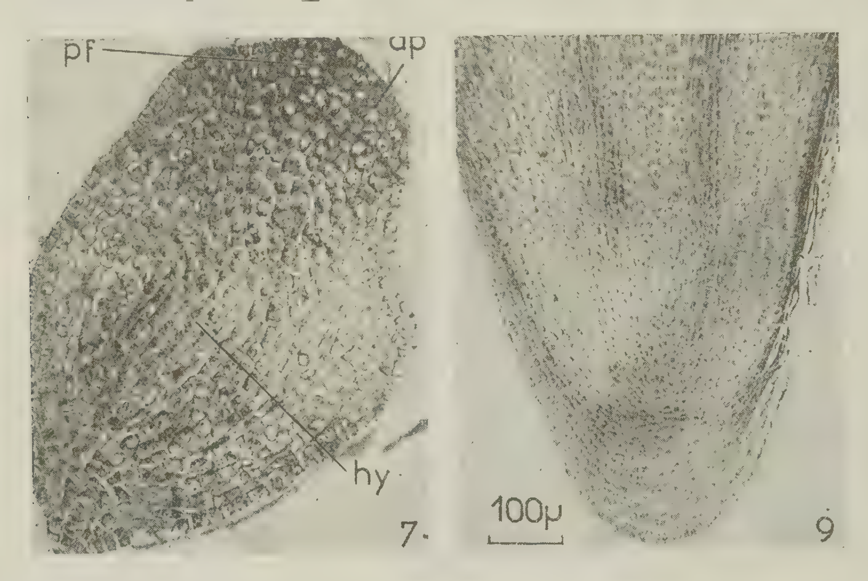


Embryons de *Lens culinaris* L.

Coupes longitudinales axiales 5 µ. (Alcool formol acétique; test de Brachet.)

Fig. 1 : Embryon unicellulaire; Fig. 2 : Embryon hexacellulaire; Fig. 3 : Proembryon sphérique homogène; Fig. 4 : Embryon lors du passage à la symétrie bilatérale; Fig. 5 : Albumen; en no, un seul noyau à multiples nucléoles; Fig. 6 : Embryon avec cotylédons et axe hypocotylaire en voie de développement; Fig. 7 : Stade de l'initiation du 1er primordium foliaire; Fig. 8 : Zonation de l'apex; Fig. 9 : Racine presque complètement formée. s, suspenseur; no, noyau; n, nucléole; pc, primordium cotylédonaire; pa, pôle apical, cot, cotylédon, ap, apex, hy, hypocotyle; pf, primordium foliaire; ai, anneau initial; c, corpus; to, tissu ovulaire; tutunica. Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 8 : même échelle; Fig. 6,7 : même échelle.

3° Au cours du développement des primordiums cotylédonaires, on discerne une *augmentation de la colorabilité* de la *zone apicale végétative* ap (*fig.* 6). Par la suite, une activité embryonnaire accrue se manifeste par une grande sensibilité des embryons au test de Brachet. L'axe hypocotylaire se forme. Les cotylédons contiennent une quantité d'ARN assez élevée à leurs extrémités (*fig.* 6), tandis que les cellules à gros noyau de l'apex ont un cytoplasme beaucoup plus fortement basophile. Lors de l'allongement de l'hypocotyle, le *territoire apical* en extension se caractérise par une teneur importante en ARN *uniformément répartis.*



4° Une plus forte *concentration latérale, dans l'apex homogène,* révèle la formation du premier primordium foliaire pf (*fig.* 7) suivi de deux autres qui naîtront alternativement en position subterminale, aux dépens des deux assises les plus externes et de quelques cellules sous-jacentes. La région inférieure de l'axe hypocotylaire, mieux pourvue que la région médiane, indique le fonctionnement d'une zone initiatrice de la racine embryonnaire. A partir du troisième primordium, l'apex subit une *zonation caractéristique* (*fig.* 8). On distingue une *tunica* tu bisériée comprenant une partie axiale appauvrie en ARN, et une zone latérale très riche : l'*anneau initial* ai. Quelques cellules constituent un *corpus* c réduit sous la tunica. Trois feuilles épicotylaires se formeront par le fonctionnement de cet anneau, tandis que se différencieront des bourgeons axillaires. L'embryon, droit jusqu'alors, se courbe. Dans la racine, qui prend un développement prépondérant (*fig.* 9), les ARN sont plus abondants dans la zone subterminale, initiatrice de la coiffe, dans la région médullaire qui se différencie moins rapidement que la région corticale, et surtout à la périphérie du futur cylindre central.

A la fin de l'embryogenèse, les ARN, presque totalement disparus des cotylédons, restent localisés dans les jeunes organes épicotylaires, ainsi que dans la partie axiale de la zone subterminale de la racine, région organisatrice du futur méristème radiculaire.

La répartition histochimique des ARN met donc en évidence l'installation progressive et le fonctionnement de « *territoires organogènes* » au cours de l'embryogenèse.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1947.

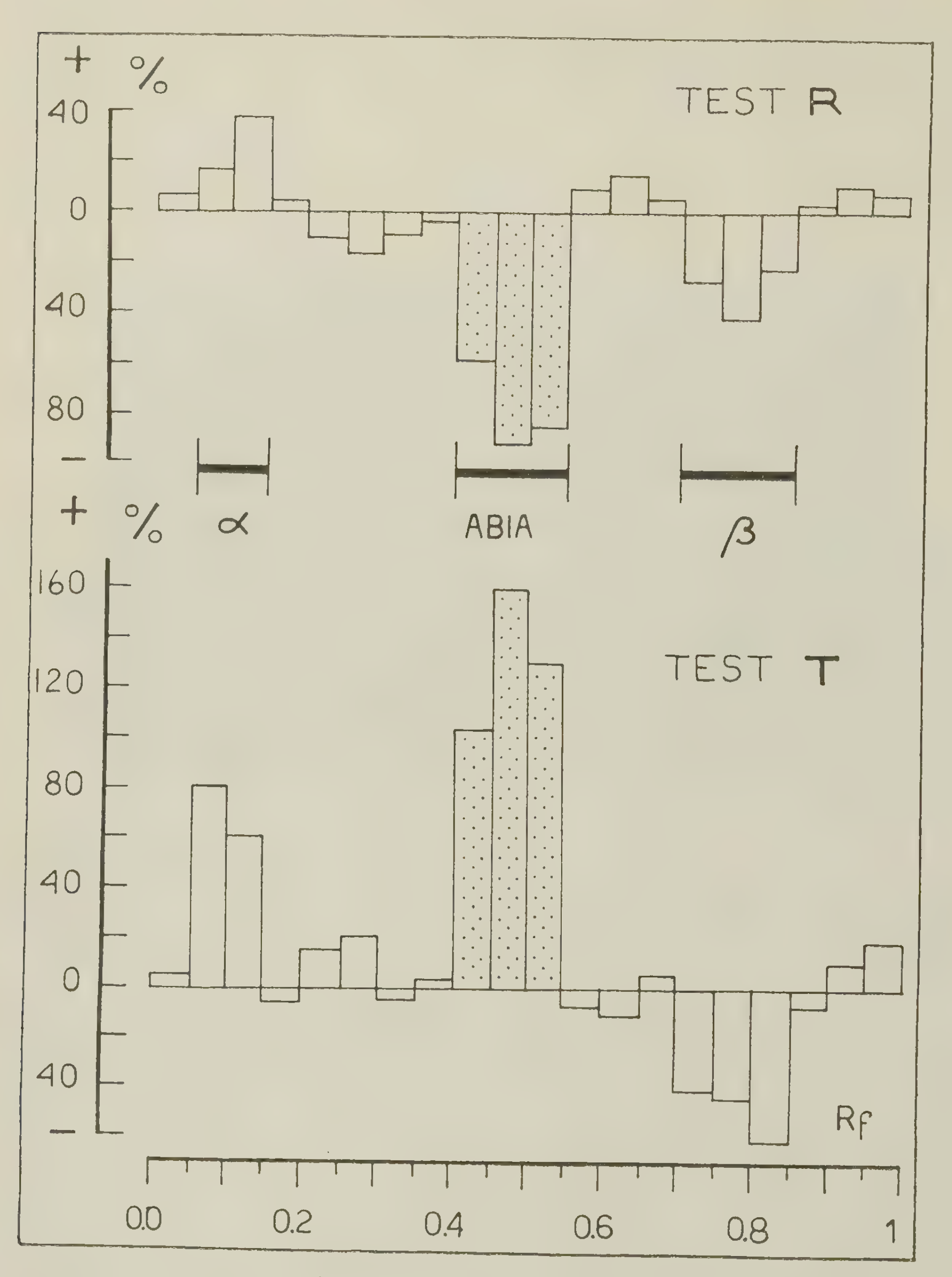
(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude chromatographique des facteurs de croissance radiculaires*. Note de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

L'analyse chromatographique des auxines radiculaires a fait l'objet d'un certain nombre de travaux portant sur le blé (7), le pois (1), (5), le maïs et la tomate (4), la fève, etc. (2), (6). La plupart des chercheurs ont utilisé, pour exprimer l'activité des substances révélées, les coléoptiles d'*Avena*; quelques-uns, toutefois, se sont servis comme tests biologiques, du même matériel qui avait été employé pour l'extraction des auxines (1), (7).

Depuis quelques années, nous nous sommes attachés à l'étude systématique, par des techniques biochromatographiques, des facteurs de croissance. Les méthodes mises au point ainsi que les résultats obtenus feront l'objet d'une publication détaillée (9). Nous nous bornerons à présenter ici les histogrammes obtenus pour des racines du *Lens culinaris* Med. longues de 18 mm, cultivées sur papier filtre, à l'obscurité et à 22°C. Nous retiendrons en outre les données relatives aux extraits éthérés de la fraction acide des auxines libres. La chromatographie descendante s'est déroulée dans les chambres à chromatographie du type Pleuger, avec du papier Whatmann n° 1 (46,5/56,5) et comme solvant le mélange : isopropanol (80)-28 % ammoniaque (10)-eau bidistillée et déionisée (10). Le R_f de l'acide β-indolyl-acétique (ABIA) demeurant toujours voisin de 0,41 (concentration minimum : 1 μg; longueur du spot : 16 mm). Les feuilles de papier, après équilibration et chromatographie, sont séchées, puis découpées longitudinalement et transversalement (zone de R_f de ± 0,05). L'extraction des bandes a été faite dans le milieu liquide utilisé pour la culture des fragments servant de tests biologiques. Pour l'analyse de l'activité des zones révélées, nous sommes partis de plantules du *Lens*, exactement semblables à celles qui furent utilisées pour la préparation des extraits et nous avons employé deux tests différents :

1° Test R : fragments de racines (5 mm) prélevés à 0,5 mm de la pointe;
2° Test T : fragments de tiges (5 mm) prélevés à 2 mm du sommet.



Histogramme : analyse (extrait éthéré) de la fraction acide d'auxines libres. Racines du *Lens culinaris* Med. de 18 mm de long. PF : 6,0745 g; % d'allongement des tests biologiques T et R (*voir* texte); +, stimulation; —, inhibition.

Ces fragments étaient préalablement plongés (30 mn) dans 0,5 mg de $SO_4Mn.H_2O$ par litre, puis dans un mélange du tampon de Mc Ilvaine

(pH 5,0) + 0,4 % de glucose (avec ou sans extrait) où ils séjournaient 24 h, à l'obscurité dans un agitateur thermostat à 25° C (10 fragments pour 1 ml de solution).

L'histogramme (*voir* figure) indique nettement la présence de trois types de facteurs de croissance caractérisés chacun par un R_f différent :

1° Une zone où le R_f est compris entre 0,05 et 0,15 constituée par des corps qui activent à la fois le test R et le test T; 2° une zone dont le R_f est compris entre 0,40 et 0,55 et qui correspond à l'ABIA; 3° une zone caractérisée par un R_f de 0,70 à 0,85 et qui correspond à des inhibiteurs des tests R et T.

Discutons tout d'abord le cas de l'ABIA. Le fait que le test R réagisse par une inhibition d'allongement alors que T est stimulé n'est pas étonnant. La sensibilité variable aux auxines, attribuée à la teneur relative différente des racines et des tiges peut en être l'interprétation [8]. La forte concentration d'hormones de croissance décelée dans les racines explique que les extraits favorisent l'allongement des tiges, mais inhibent celui des racines déjà fort riches en auxines endogènes. En utilisant des courbes étalons, le pour-cent d'accélération de T et d'inhibition de R a pu être évalué en termes de concentrations auxiniques; les valeurs obtenues sont très voisines, puisque pour 6,0745 g de poids frais, le test R donne $1{,}825 \pm 0{,}085\ \mu g$ et le test T $1{,}590 \pm 0{,}095\ \mu g$.

La présence d'un activateur avait déjà été signalée [7] et on l'avait désigné par α [2]. On peut se demander s'il s'agit de l'acide β-indolylpyruvique [10] dont le R_f est comparable. Il a été pourtant démontré [3] que ce corps inhibe la croissance des racines, alors que nous trouvons que l'accélérateur α stimule l'allongement du test R.

L'existence d'un inhibiteur β est également vérifiée [2]. Son R_f paraît coïncider avec celui que nous obtenons pour la tryptamine, mais il reste à préciser l'action physiologique de ce corps sur la croissance radiculaire.

(1) L. J. Audus et R. Tresh, *Physiol. Plantarum*, 6, 1953, p. 451.

(2) J. A. Bennet-Clark et N. P. Kefford, *Nature*, 171, 1953, p. 645.

(3) J. A. Bentley, K. R. Farrar, S. Housley, G. F. Smith et W. C. Taylor, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 44.

(4) J. A. Bentley, S. Housley et C. Britton, *in Wye Coll. Symp.*, 1955, p. 40.

(5) P. M. Cartwright, J. T. Sykes et R. L. Wain, *in Wye Coll. Symp.*, 1955, p. 32.

(6) N. P. Kefford, *J. exp. Bot.*, 6, 1955, p. 129 et 245.

(7) K. Lexander, *Physiol. Plantarum*, 6, 1953, p. 406.

(8) P. E. Pilet, *Phyton* (Austria), 4, 1953, p. 247.

(9) P. E. Pilet, *Analyse biochromatographique des auxines radiculaires, techniques et résultats* (sous presse).

(10) B. B. Stowe et K. V. Thimann, *Nature*, 172, 1953, p. 764; *Arch. Biochem. Biophys.*, 51, 1954, p. 499.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Études sur les polyholosides des bois de quelques Préphanérogames.* Note de Mme **Maryse Orcel**, transmise par M. Louis Emberger.

Les Cycadales et les Ginkgoales sont habituellement classées parmi les Gymnospermes. Cependant, à la suite de considérations d'ordre morphologique, M. le Professeur Emberger a été amené à les rattacher aux Ptéridospermées et aux Cordaïtes dans un nouvel embranchement, les Préphanérogames (1), (2), (3), (4).

Or, on sait depuis Gabriel Bertrand, qu'il y a des différences chimiques importantes entre le tissu ligneux des Gymnospermes et celui des Angiospermes et qu'en particulier la teneur de ce tissu en mannanes et en pentosanes n'est pas la même dans ces deux groupes. Il y a, en effet, plus de mannanes dans le premier que dans le second et plus de pentosanes dans le second que dans le premier.

Dès lors, puisque chez les Spermaphytes, il y a un certain parallélisme entre la composition chimique du bois et la classification, il nous a paru intéressant de rechercher quelles étaient les affinités chimiques de ces Préphanérogames et de préciser notamment si, d'après les polyholosides de leur bois, les végétaux de ce nouvel embranchement se rapprochaient des Ptéridophytes ou des Spermaphytes.

A cet effet nous avons étudié successivement les polyholosides des bois :

1° dans quelques Gymnospermes appartenant au groupe des Conifères;

2° dans quelques Ptéridophytes, appartenant au groupe des Filicinées;

3° dans quelques Cycadales et Ginkgoales.

Les méthodes d'analyse utilisées pour le dosage des polyholosides sont celles que nous avons décrites dans une Note précédente sur les polyholosides du tissu ligneux de quelques Angiospermes à bois archaïque. En particulier, le mannose est libéré par hydrolyse des polyholosides et dosé sous la forme de mannosephénylhydrazone et les pentosanes, transformés en furfurol, sont dosés volumétriquement suivant la méthode au bromure-bromate.

Les différentes espèces que nous avons étudiées et les résultats obtenus pour chacune d'elles sont indiqués dans le tableau ci-après.

Ce tableau permet de dégager un certain nombre de considérations importantes :

1° les 18 espèces de Conifères que nous avons étudiées ont confirmé que, dans le tissu ligneux des Gymnospermes, il y a une proportion importante de mannose (10,6 % en moyenne) et relativement peu de pentosanes (4,6 % en moyenne);

A. GYMNOSPERMES : *Conifères*.

	Mannose (%).	Pentosanes (%).
Pinus maritima	11,8	2,9
Pinus sylvestris	12,2	3,2
Cedrus Libani	10,0	4,2
Picea excelsia	11,9	3,6
Larix vulgaris	13,3	4,3
Pseudolarix amabilis	13,6	5,7
Tsuga canadensis	11,0	4,9
Pseudotsuga taxifolia	8,3	3,9
Abies pectinata	11,2	3,8
Agathis australis	10,0	4,5
Araucaria brasiliana	9,5	6,2
Sciadopitys verticillata	8,6	4,8
Sequoia sempervirens	9,0	4,3
Taxodium distichum	10,7	3,4
Cryptomeria japonica	7,9	6,4
Taiwania cryptomerioides	8,4	5,9
Cunninghamia lanceolata	9,9	4,4
Cephalotaxus drupacea	13,6	6,2

B. PTÉRIDOPHYTES : *Filicinées*.

	Mannose (%).	Pentosanes (%).
Polystichum Filix-mas	3,2	3,6
Dicksonia antarctica	5,2	2,7
Cyathea canaliculata	5,3	4,7

C. CYCADALES ET GINKGOALES.

			Mannose (%).	Pentosanes (%).
Cycadacées :	*Cycas revoluta*	Bourgeon	3,4	4,3
		Rachis	4,1	7,3
		Folioles	2,1	4,6
Stangériacées :	*Stangeria eriopus*	Rachis	3,7	5,4
		Folioles	2,9	–
Dioonoidacées :	*Dioon spinulosum*	Rachis	4,3	4,7
		Folioles	2,5	4,8
Zamiacées	*Ceratozamia mexicana*	Rachis	5,5	5,2
		Folioles	4,6	3,5
	Encephalartos Lehmanni :	Bourgeon	2,0	3,8
Ginkgoacées :	*Ginkgo biloba*		3,4	5,5

2° dans les trois espèces de Filicinées que nous avons examinées (et dont deux sont des Fougères arborescentes), si la proportion de pentosanes est sensiblement équivalente à celle des Gymnospermes (3,7 % en moyenne),

par contre celle du mannose est très nettement inférieure (4,6 % en moyenne);

3° les Cycadales et les Ginkgoales renferment dans leur tissu ligneux une proportion de mannose nettement inférieure à celle des Conifères (3,5 % en moyenne) mais sensiblement équivalente à celle des Filicinées, alors que le pourcentage de pentosanes (4,9 % en moyenne), est à peu près le même que celui observé chez les Conifères et les Filicinées.

En conclusion, les pentosanes ne peuvent fournir aucun caractère biochimique distinctif pour les Préphanérogames. Par contre, *le pourcentage de mannose observé chez ces Préphanérogames montre nettement que les végétaux de cet embranchement n'ont, du point de vue chimique, aucune affinité avec les Gymnospermes et qu'ils se rapprocheraient plutôt des Ptéridophytes, notamment des Fougères arborescentes.*

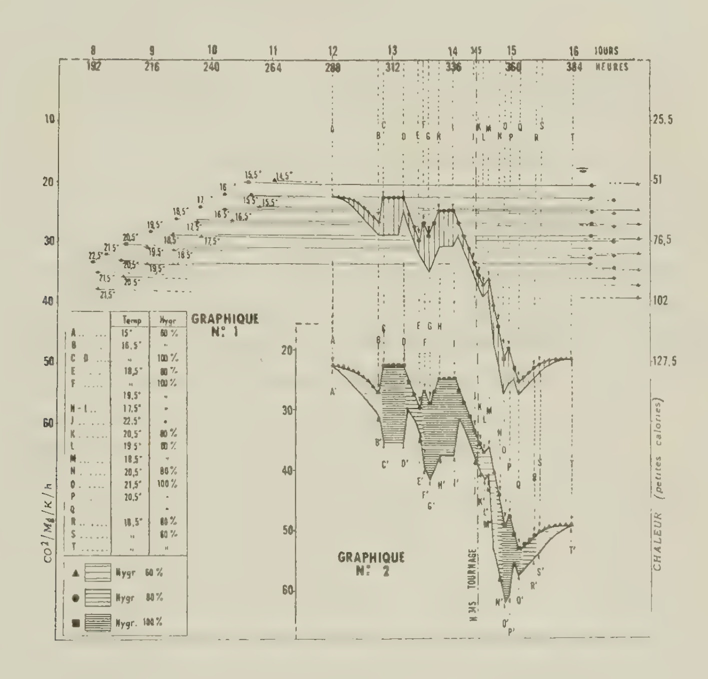
(1) L. Emberger, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 1942, p. 1942.
(2) L. Emberger, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 960.
(3) L. Emberger, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 10, 1949, p. 131.
(4) L. Emberger, *Recueil Trav. Inst. Bot. Montpellier*, fasc. 5, 1952.

AGRONOMIE. — *Fondements d'une « horimologie » utilitaire des fruits. Applications à la banane. Quanta complexes ou « complexus » de traitements et leur organisation.* Note de M. **Alexandre Tsalpatouros**, présentée par M. Roger Heim.

Les nécessités commerciales éminemment changeantes exigent de la part de l'entrepositaire de fruits frais en général et du mûrisseur de bananes en particulier, une vigilance si soutenue que celle-ci risque d'être, et elle est en fait, trop fréquemment surprise. Un éventail étendu de méthodes convergentes de traitements diminue ce risque et, en même temps, celui de création de déchets.

Notion fondamentale de lot. — Nous rappelons (1) qu'un lot de régimes de bananes commercial quelconque, disposé dans un entrepôt d'une certaine façon, se comporte comme un véritable être collectif complexe en survie, obéissant à son échelle, à ses lois propres et ayant des exigences précises dès lors qu'on se propose de lui conférer la meilleure qualité marchande au meilleur prix de revient. Ce lot, inséparable de son entrepôt, constitue l'échantillon élémentaire que nous étudions; sitôt pris en charge, il est identifié suivant nos techniques horimométriques (2) et muni de sa fiche signalétique, indicatrice de son aptitude à la maturation où figurent les vitesses de sa réactivité aux diverses excitations diagnostiques préconisées et prescrites. Le diagnostic posé et, de temps en temps, éprouvé, les périodes et les amplitudes des alternances de réchauffement et de rafraîchissement, soit en ambiance immobile, soit par atmosphère brassée,

nous sont dictées sans ambiguïté. En appliquant celles-ci avec rigueur, nous avons la certitude de créer un état d'homogénéité dynamique qui finit par devenir statique puisque le tournage, observé à la couleur, apparaît dans toute la masse du lot avec une simultanéité remarquable, inconnue auparavant et, bien entendu, non observée dans les lots témoins soumis aux traitements classiques continus. La saveur, le parfum et la fermeté de la chair, celle-ci étant l'indice non équivoque de la persistance de vie dans le fruit, sont de beaucoup plus satisfaisants dans les lots traités avec discontinuité que dans les lots témoins.



Ionisation. Constante diélectrique. Complexus de traitements. — Mais de longues observations concomitantes et la réunion d'une masse énorme de lectures opérées au moyen d'instruments appropriés, électromètre bifilaire, psychromètre, thermomètre sec, etc., nous ont convaincu que les modulations du facteur thermique ne constituent qu'une partie du phénomène total; lorsque, à des périodes d'abondante production d'ions gazeux dans l'ambiance par n'importe quel procédé et de maintien d'une forte concentration ionique grâce à une grande immobilité, la constante diélectrique étant aussi maintenue élevée, succèdent des périodes de faible ionisation (recombinaison des ions par brassage) et de basse constante diélectrique, l'homogénéisation du lot est plus rapide et plus nette. *Grosso modo*, tout se passe comme si le lot a besoin d'abord d'un quantum d' « alimentation » en substances réactives administrées à l'état d'ions gazeux et ensuite d'un deuxième quantum de « digestion » ou d'étalement dans la masse, à un

même niveau, des transformations déclenchées et cela par le jeu limité de transmission de l'énergie thermique produite. Il suffit même souvent qu'un petit nombre de régimes du lot soient activés par ionisation pour que le procès du métabolisme diffuse dans toute la masse du lot par voie d'échanges thermiques. Il n'est pas douteux que le premier quantum confère au milieu une fluidité et une pénétrabilité qui permet aux substances réactives de mieux « ruser » avec les phénomènes de capillarité, de perméabilité et de surface à l'intérieur du fruit (l'éthylène diffusé, qui intrigue tant de spécialistes, ne fait pas autre chose) et que le deuxième quantum crée une viscosité freinatrice qui procure le répit nécessaire au cours duquel les processus thermiques interviennent pour parachever l'étalement du métabolisme dans la masse à un même niveau ou à un même degré.

Nous avons appelé « complexus » de traitements d'un lot la combinaison de plusieurs quanta ou doses d'actions qui amènent le lot d'un précédent degré de métabolisme homogène au degré suivant et ainsi de suite, peu importe que l'homogénéité soit encore dynamique et précaire ou soit déjà devenue statique et en quelque sorte définitive.

Essai expérimental d'organisation d'un itinéraire complexe de maturation. — Un itinéraire qui nous a donné entière satisfaction à en juger par l'homogénéité obtenue tant au tournage entre J et K qu'à la maturité commerciale (point T) est tracé sur les graphiques ci-avant. Il s'agissait de 250 régimes, la production d'ions était assurée par des rampes à gaz, à flamme contrôlée. Le ventilateur du conditionneur nous permettait d'avoir en période de brassage, une très légère surpression, si bien que nous avons le sentiment d'avoir administré des quantités de traitements ou complexus, composés de chaleur, d'humidité, de concentration en ions gazeux et même de pression. Notre quantum d' « alimentation » était composé de chaleur, de forte ionisation, de constante diélectrique élevée grâce à une forte humidité relative et même de légère dépression pour favoriser les échanges. Bien entendu, pendant l'administration de ce quantum, nous demeurions, à de rares exceptions près, en ambiance immobile. Notre quantum de « digestion » était composé de chaleur, de faible ionisation, autant que possible de faible degré hygrométrique et même de surpression. Pendant l'administration de ce quantum, nous opérions systématiquement en atmosphère brassée et même d'autant plus brassée que notre humidité relative conservait une valeur élevée quand nous ne pouvions pas faire autrement. Nous étions animés du désir de mûrir aussi vite que possible un lot relativement difficile. Les lectures se faisaient approximativement toutes les 2 h. Les vecteurs, tels que CC′, II′, etc., représentent la concentration en ions gazeux de l'ambiance en unités arbitraires. Nous avons considéré que, à un coefficient près, les concentra-

tions pouvaient être représentées par les inverses des temps que l'un des fils de notre électromètre mettait à parcourir un même nombre de divisions situées toujours dans la même plage du micromètre. Nous avons représenté les variations de la constante diélectrique par les variations de la densité du grisé qui figure au-dessous de notre itinéraire (*fig.* 2).

L'intervalle de temps entre les états A et B a été utilisé pour nous permettre de poser notre diagnostic [2]. Nous y avons figuré une faible hygrométrie qui ne commence à monter qu'à partir du point B, mais, en réalité, nous avons commencé bien avant B à augmenter l'humidité relative pour combattre les déperditions d'eau du fruit au fur et à mesure que par le réchauffement la tension de vapeur intracellulaire augmente et tend à expulser l'eau au dehors. Or, cette eau est précieuse, non pas tant pour la perte de poids qui en résulte, mais parce que, à un stade suivant, la formation abondante de sucres fera intervenir la « succion osmotique » pour appeler de l'eau vers l'intérieur de la cellule et ainsi une partie de cette eau accomplira un va-et-vient inutile. Un de nos soucis majeurs est, en effet, de supprimer tout passage inutile d'eau à travers les parois cellulopectiques, car, à chacun de ces passages, de l'eau est retenue entre les chaînes cellulosiques qui se gonflent, s'écartent, leurs liaisons sont relâchées et la fermeté disparaît prématurément par effondrement des parois. La récompense de ce souci a été une très bonne fermeté, outre une saveur et un parfum excellents des fruits de notre lot.

[1] *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1024, 1334 et 1746.
[2] *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1746.

BIOLOGIE. — *Comportement des spermatozoïdes de taureau vis-à-vis des ultrasons.* Note (*) de MM. **Robert Maupoumé** et **André Verain**, présentée par M. Clément Bressou.

Les ultrasons semblent augmenter le pouvoir fécondant des spermatozoïdes de taureau tout en prolongeant leur survie dans le dilueur classique au citrate-jaune d'œuf.

L'un des problèmes les plus importants de l'insémination artificielle des femelles bovines est la conservation dans le temps des spermatozoïdes de taureau avec leurs qualités physiologiques.

Actuellement cette question est pratiquement résolue grâce au dilueur classique citrate de soude-jaune d'œuf.

D'autres dilueurs, parmi lesquels : le lait-jaune d'œuf; l'eau de mer-jaune d'œuf [1], ont été mis au point et donnent également entière satisfaction.

Le pouvoir fécondant du gamète mâle se trouve ainsi garanti plusieurs jours. Mais toutes les éjaculations d'un même reproducteur ne sont pas de qualité égale et les centres d'insémination artificielle se trouvent assez souvent dans l'obligation de rejeter certaines d'entre elles qu'un examen extemporané révèle impropres à la fécondation.

De nombreuses recherches ont été entreprises pour agir directement ou indirectement sur les spermatozoïdes déficients afin de rétablir ou de renforcer leur pouvoir fécondant. Nous nous sommes demandés dans quelle mesure les ultrasons ne seraient pas susceptibles d'agir favorablement. Nous avions en effet montré [2] que les ultrasons prolongent la vie des spermatozoïdes. On connaît, d'autre part, l'augmentation des échanges cellulaires provoqués par les ondes ultrasonores grâce au brassage du cytoplasme et du noyau. Certains microorganismes tels que *Plasmodium Berghei* [3] et *Trypanosoma equiperdum* [4] supportent des doses faibles d'ultrasons et ne sont détruits qu'avec de longues séances.

Notre première série d'expériences nous ayant donné des résultats encourageants avec des temps d'exposition allant de 2 à 30 mn et une puissance spécifique de 3 W/cm², nous avons tout d'abord complété celle-ci en portant les temps progressivement à 90 mn, en suivant le même protocole opératoire [2].

Les observations tant immédiates que faites dans les jours suivants ont permis de noter une légère activation des spermatozoïdes allant de pair avec l'augmentation des temps. Il semble bien que les 90 mn représentent la limite à partir de laquelle l'activation régresse.

Dans une troisième série d'expériences, nous nous sommes servis d'un générateur spécialement adapté aux besoins du laboratoire, nettement plus puissant (70 W) et permettant d'obtenir 20 W/cm². Nous avons opéré sur des dilutions au citrate de soude-jaune d'œuf, mais avec des spermes de qualités différentes. Nous avons utilisé la puissance moyenne correspondant à 10 W/cm². Nous y avons soumis les dilutions pendant des temps de 1/2, 1, 1 1/2 et 2 mn. Nous les avons comparées à un témoin placé dans les mêmes conditions de dilution, de conservation et d'observations. Des examens ont été pratiqués immédiatement à la sortie de la cuve à ultrasons, puis l'état des dilutions a été suivi quotidiennement jusqu'à immobilité complète des spermatozoïdes.

Au premier examen, on constate une activation nette par rapport au témoin pour des temps de 1/2 à 1 mn.

L'examen spermatique quotidien confirme ces résultats alors que les temps de 1 1/2 à 2 mn seraient plutôt néfastes. Nous avons constaté de plus une homogénéité et une fluidification du dilueur semblant traduire une modification physicochimique du milieu nutritif. Ces différentes constatations mettent non seulement en lumière l'action directe des ultrasons

sur les spermatozoïdes, mais encore une action favorisant le pouvoir nutritif du milieu.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) M. Rose et R. Maupoumé, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 382.

(2) R. Maupoumé et A. Verain, *Soc. de Biol.*, juillet 1957.

(3) A. Verain et Alice Verain, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1189.

(4) A. Verain, A. Verain et M. Le Filliatre, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1529.

(Centre de Recherches zootechniques et vétérinaires, École Nationale d'Agriculture d'Alger, Laboratoire de Physique Médicale, Faculté de Médecine d'Alger.)

BIOLOGIE. — *Survie du tissu rénal de Mammifère conservé* in vitro *par congélation à* — 70°. Note (*) de M. **Jean Vieuchange**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une technique de congélation à basse température obtenue au moyen de glace carbonique (— 70°C) en présence de glycérine a assuré la survie de fragments de tissu rénal de bovidé. La preuve de cette survie a été fournie par la culture *in vitro* du tissu ainsi conservé. Les résultats ont été les mêmes, que la période de conservation ait duré une semaine ou six semaines.

Les conditions de la survie des tissus séparés de l'organisme d'un Mammifère ont fait l'objet de nombreuses études. On sait que si l'on soumet ces tissus à une température basse mais qui n'est pas inférieure au point de congélation du tissu, ces conditions assurent, en général, le maintien de la vie des cellules pendant quelques jours. Au contraire, la congélation suivie de la décongélation, en faisant éclater les cellules a longtemps été considérée comme un moyen de détruire celles-ci. Cependant, sans envisager les expériences faites avec les tissus tumoraux, rappelons que les cellules de certains tissus normaux de Mammifères résistent à des températures très basses : il en est ainsi des fragments de rein de lapin à — 253° C (Klinke, 1939), de la peau du rat à — 74° C (Mider et Morton, 1939), de la thyroïde du cobaye à — 190° C et à — 70° C (Blumenthal et Walsh, 1950). D'autre part, certaines cellules isolées de Mammifères ont été l'objet de recherches particulières qui ont permis de conserver la vitalité de ces cellules en les soumettant à la congélation en présence de glycérine. Ces essais ont été effectués sur des spermatozoïdes (Polge, Smith et Parkes, 1949) des cellules ovariennes (Smith, 1952), des globules rouges (Brown et Hardin, 1953) et certaines souches cellulaires entretenues *in vitro* : cellules épithéliales d'origine humaine, souche He La, et fibroblastes de souris, souche L (Scherer et Hoogasian, 1954). Ces divers essais démontrent l'importance de la présence d'une certaine quantité de glycérine, en proportions définies pour chaque type cellulaire.

Nous avons vérifié que cette technique de congélation en présence de glycérine permettait d'obtenir aussi bien que la survie de cellules isolées, la survie de cellules ayant gardé leurs diverses connexions dans une organisation tissulaire. Qu'il s'agisse d'études sur la culture des tissus et la physiologie cellulaire, ou d'études de virologie en culture de tissus il serait, en effet, intéressant de pouvoir effectuer des comparaisons à tout moment avec le tissu d'origine. En outre, cette technique pourrait avoir d'utiles applications en clinique chirurgicale, en ce qui concerne les greffes.

Nous avons effectué les premiers essais avec le tissu rénal de bovidé et nous en rapportons ici les résultats.

Technique. — Le tissu utilisé a été le rein de veau. Une partie de l'organe prélevé aux abattoirs a été utilisée le jour même pour la préparation d'une culture de cellules en couche monocellulaire selon la technique de Dulbecco (1952). Le lendemain, après séjour à + 4° C, des fragments ont été prélevés dans la zone corticale; les uns ont été mis en culture en tubes roulants (Carrel, 1913; Gey, 1933), les autres de 0,5 à 1 cm de côté furent répartis dans des mélanges de milieu nutritif et de glycérine à différente concentration. Le milieu choisi était le milieu 6 (P. Lépine et coll., 1956) additionné de 10 % de sérum de poulain et les mélanges étaient aux concentrations respectives de 10, 25 ou 50 % de glycérine. Des fragments furent également placés dans le milieu 6 additionné de sérum, sans glycérine.

Ces diverses suspensions de fragments de tissu ont été réparties dans des tubes de pyrex. Ceux-ci après avoir été scellés, ont été immergés dans de l'alcool porté à — 70° C par addition de glace carbonique puis placés dans un réfrigérateur à glace carbonique dont la température est maintenue aux environs de — 70° C. La durée du séjour des fragments de tissu ainsi congelés a été de 8 jours dans un premier essai et de 49 jours dans un deuxième essai. Les tubes étaient décongelés par réchauffement brusque dans l'eau d'un bain-marie à 37° C.

La preuve de la survie du tissu a été fournie par la culture *in vitro* du tissu ainsi conservé. La méthode de culture des tissus utilisée a été celle des tubes roulants. L'extrait embryonnaire de poulet qui assure la coagulation du plasma était préalablement soumis à une centrifugation assurant l'élimination des cellules et des plus gros débris cellulaires. Le milieu nutritif était le milieu 6 additionné de 10 % de sérum de poulain. Le renouvellement du milieu a été effectué à des intervalles de 4 à 8 jours, selon l'état des cultures. L'examen des tubes au microscope permettait d'observer l'état des explants et de noter l'apparition et le développement des cellules à partir des dits explants ([1]).

Résultats et conclusions. — *Tissu témoin non congelé.* — D'une part, après digestion trypsique, une couche monocellulaire continue de cellules épithéliales était manifeste au 6e jour. D'autre part, les explants

cultivés en tubes roulants ont donné lieu au développement d'une nappe principalement épithéliale, importance dès le 6e jour de la mise en culture.

Tissu congelé. — 1° Échantillons suspendus dans le milieu 6 additionné de 10 % de sérum de poulain. Qu'il s'agisse des explants mis en culture le 8e jour ou le 49e jour après la congélation, il n'a été observé aucune prolifération cellulaire, à aucun moment, pendant toute la durée de l'observation (plus d'un mois).

2° Échantillons suspendus dans le milieu 6 additionné de 10 % de sérum de poulain et d'une quantité variable de glycérine : 10, 25 ou 50 %.

Après congélation en présence d'une concentration donnée de glycérine, les explants ont donné naissance à une prolifération cellulaire comparable, quelle qu'ait été la durée pendant laquelle ils étaient restés soumis à la congélation (une ou six semaines). Cette prolifération a été presque exclusivement de type épithélial; en ce qui concerne la morphologie, les cellules étaient en tous points comparables aux cellules développées dans les cultures témoins préparées avec du tissu frais. Quelques rares bouquets de fibroblastes ont également été observés, ainsi que dans les cultures témoins.

Toutefois, le nombre d'explants en état de prolifération reste inférieur au nombre total des explants mis en culture. La proportion d'explants prolifératifs dépend de la quantité de glycérine ajoutée au milieu en présence duquel la congélation a été faite. Il y a une concentration de glycérine optimum. Lorsque la conservation a été effectuée en présence de 10 ou de 25 % de glycérine, près des trois quarts des explants mis en culture ont donné lieu à une prolifération cellulaire. Avec un taux de 50 % de glycérine, les résultats positifs ont été nettement diminués, et le nombre des explants prolifératifs était inférieur à la moitié des explants mis en culture.

De plus un certain retard dans l'apparition des premières cellules a été remarqué, par comparaison avec les cultures témoins de tissu frais : dans ce dernier cas, on a observé une prolifération cellulaire importante dès le 6e jour; tandis qu'avec les explants congelés, si quelques rares cellules apparaissaient au 7e jour, la prolifération cellulaire devenait importante vers le 10e jour seulement. La cause de ce retard doit sans doute être recherchée dans une diminution du nombre des cellules vivantes, plutôt que dans une altération qualitative des cellules à la suite de la congélation du tissu dont elles proviennent. L'aspect morphologique des cellules, nous l'avons dit, est absolument comparable dans les cultures témoins et les cultures de tissu congelé. Et, d'autre part, les essais effectués destinés à contrôler la réceptivité des cellules aux divers virus ont montré que, sur ce point, les caractères spécifiques des cellules demeuraient inchangés. C'est ainsi que nous avons observé, d'une part, l'absence d'action du virus poliomyélitique (type 1) et, d'autre part, l'effet cytopathogène du

virus variolique, aussi bien sur les cellules développées à partir de tissus qui avaient subi la congélation, que sur les cellules témoins provenant de tissus frais. Ces résultats tendent à prouver que la spécificité cellulaire demeure sans changement après congélation et décongélation.

Que les fragments de tissu aient été conservés dans le réfrigérateur à glace carbonique pendant une semaine ou pendant un peu plus de six semaines, les résultats obtenus ont été les mêmes : les cultures ont donné lieu à une prolifération cellulaire en tous points comparable, en qualité et en quantité.

(*) Séance du 14 avril 1958.

(1) Essais effectués avec l'aide technique de Mme J. Gruest.

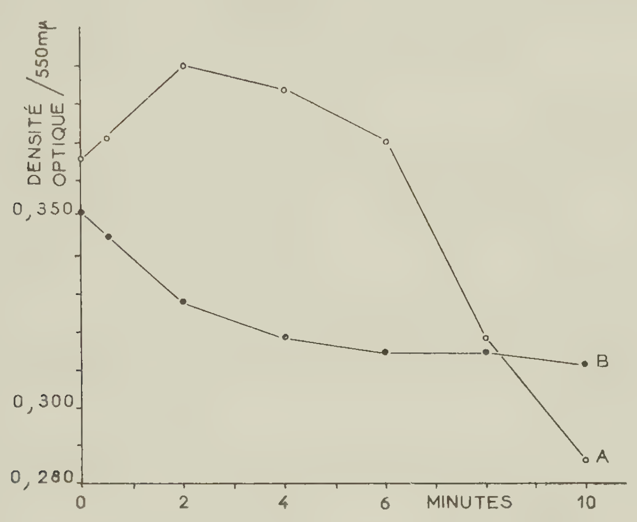
PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparative de certaines modifications physiques au niveau des mitochondries isolées du foie et de l'écorce cérébrale.* Note de M. **Jacques Gayet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

On a étudié les modifications de nature physique (gonflement et rétraction) de deux fractions mitochondriales isolées dans des conditions identiques, respectivement du foie et de l'écorce cérébrale de Rat, en fonction de facteurs physiques et chimiques. La stabilité apparente des mitochondries cérébrales est mise en évidence, et l'interprétation de ce résultat conduit à rechercher une méthode d'isolement différente.

Certains agents chimiques, dont l'action consiste à dissocier la phosphorylation de l'oxydation au niveau des particules cytoplasmiques (2.4-dinitrophénol, dérivés de l'acide barbiturique, chlorpromazine, thyroxine), provoquent des variations de perméabilité (1), (2) ou de réactivité chimique différentes (3), (4), au niveau des mitochondries d'origine hépatique ou cérébrale. Le problème important qui se pose dès maintenant est celui de savoir si l'influence de facteurs physiques et chimiques bien déterminés, au niveau des mitochondries isolées du foie et de l'écorce cérébrale du même organisme, se traduit par des modifications physiques identiques. La méthode de Cleland (5) consistant à évaluer quantitativement, en fonction du temps, le degré de gonflement ou de rétraction des particules cytoplasmiques, dans des conditions expérimentales précises, par la mesure du degré de dispersion de la lumière, a été appliquée à nos études.

Nous avons isolé, dans des conditions strictement identiques, deux fractions mitochondriales, d'une part à partir du foie, d'autre part à partir de l'écorce cérébrale du Rat albinos (race Wistar), en solution de saccharose, 0,25 M (pH 7,6). Chaque fraction, après un lavage, a été stockée à 0° C et utilisée dans un délai inférieur à 60 mn. Un volume bien déterminé a été mis en suspension dans un milieu, fondamentalement hypotonique (saccharose, 0,05 M; tri- (hydroxyméthyl)-aminométhane, 0,01 M;

pH 7,4), auquel on a ajouté, soit divers ions, soit divers métabolites ou réactifs. La variation de la densité optique de telles suspensions, obtenues en un temps très court (30 s), a été suivie régulièrement durant 10 mn, pour une longueur d'onde égale à 550 mμ ([6]).



Variation de la densité optique d'une suspension de mitochondries hépatiques (courbe A) et de mitochondries cérébrales (courbe B,) en milieu hypotonique [saccharose, 0,05 M; tri-(hydroxyméthyl)-aminométhane, 0,01 M; pH 7,4], pour une longueur d'onde de 550 mμ, avec une cuve dont la longueur du trajet optique est de 1 cm, à la température de + 25°C. La densité optique au temps zéro a été calculée par extrapolation et elle correspond à la mise en suspension, dans 7 ml de milieu, de 0,03 ml d'un sédiment de mitochondries provenant, soit de 0,80 g de foie frais, soit de 0,90 g de cortex cérébral frais, de Rat albinos (race Wistar).

Le graphique ci-dessus, représentant l'évolution comparative de la densité optique de suspensions mitochondriales hépatique et cérébrale en milieu hypotonique de base, confirme les résultats préliminaires que nous avions récemment publiés ([7]). Les mitochondries cérébrales réagissent, physiquement, d'une manière discrète vis-à-vis d'une hypotonicité importante; cette réaction n'est pas modifiée, ni par l'oxygénation, ni par l'augmentation de la température (de + 25 à + 37° C). Bien plus, le gonflement des mitochondries cérébrales n'est pas accentué après un stockage de la fraction, isolée en milieu saccharosé isotonique, pendant 30 mn à + 37° C.

La présence d'ions orthophosphate (PO_4Na_2H, $2H_2O$, 0,001 M), qui accélère considérablement le gonflement des mitochondries hépatiques, ne se traduit par aucune action sur les mitochondries cérébrales. Par contre, l'ion magnésium (Cl_2Mg, 0,001 M) provoque une stabilisation des deux types de suspensions mitochondriales. Enfin, l'ion calcium (Cl_2Ca, 0,001 M), qui n'est pas un inhibiteur du gonflement des mitochondries hépatiques, stabilise les mitochondries cérébrales. L'adénosine

triphosphate (ATP, sel sodique, 0,001 M), ajouté au milieu hypotonique, et qui est un inhibiteur puissant du gonflement des mitochondries hépatiques [8], phénomène que nous avons nettement confirmé, n'a aucune action sur les mitochondries cérébrales; l'addition d'adénosine diphosphate (ADP, sel sodique, 0,001 M) conduit aux mêmes résultats. L'adjonction de succinate (sel sodique, 0,001 M) provoque un ralentissement considérable du gonflement des mitochondries hépatiques et n'a aucune action sur les particules cérébrales.

De nombreux auteurs ont montré que la présence de 2.4-dinitrophénol inhibe fortement le gonflement des mitochondries hépatiques; ce fait a été confirmé (2.4-DNP, 0,0001 M), et nous avons pu constater que cet agent était totalement inefficace au niveau des mitochondries cérébrales. Le gonflement des mitochondries cérébrales serait donc, apparemment, un phénomène irréversible, si on l'envisage, comme un certain nombre d'auteurs l'ont fait, sous l'angle de réactions d'oxydation phosphorylante. Nous avons pu constater, d'ailleurs, que l'addition de diphosphopyridine nucléotide oxydé (DPN, 0,0001 M), soit seul, soit associé à l'ATP, ne modifiait aucunement la variation de la densité optique de la suspension de mitochondries cérébrales.

Signalons, pour terminer, que l'addition d'un détergent naturel relativement doux, comme la saponine (concentration allant de 0,1 à 0,2 %), s'est traduite par un gonflement des deux types de mitochondries, nettement plus accentué pour le type hépatique.

Comme nous l'avions précisé récemment [7], un certain nombre d'hypothèses peuvent être envisagées pour tenter d'expliquer les faits que nous venons de rapporter succinctement. A l'heure actuelle, nous orientons nos recherches vers la mise au point d'un milieu d'isolement convenable, en ce qui concerne les mitochondries de l'écorce cérébrale. Il semblerait bien, en effet, que la stabilité de ces particules cérébrales ne soit, en réalité, que la manifestation d'une altération préliminaire due aux conditions d'isolement, ce qui confirmerait l'opinion d'un certain nombre d'auteurs [9]. Nous pensons être en mesure, d'ici peu de temps, de donner des résultats intéressants dans cette voie [10].

(1) D. F. Tapley et C. Cooper, *Nature*, 178, 1956, p. 1119.

(2) C. Cooper et D. F. Tapley, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 426.

(3) M. Berger, *J. Neurochem.*, 2, 1957, p. 30.

(4) J. A. Bain, dans *Ultrastructure and Cellular Chemistry of Neural Tissue*, 1 vol., New-York, 1957, p. 139.

(5) *Nature*, 170, 1952, p. 497.

(6) Le rapport détaillé sur nos recherches sera publié ultérieurement.

(7) J. Gayet, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

(8) J. Raaflaub, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 2, 1953, p. 142; D. F. Tapley, *J. Biol.*

Chem., **222**, 1956, p. 325; R. F. WITTER et M. A. COTTONE, *Biochim. Biophys. Acta*, **22**, 1956, p. 364; A. FONNESU et R. E. DAVIES, *Biochem. J.*, **64**, 1956, p. 769.

(9) G. S. CHRISTIE, J. D. JUDAH et K. R. REES, *Proc. Roy. Soc.*, B, **141**, 1953, p. 523; W. N. ALDRIDGE, *Biochem. J.*, **67**, 1957, p. 423.

(10) Le Professeur E. C. Slater nous a fait part de suggestions au cours de ce travail.

(*Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'inutilité du zinc pour la synthèse de l'invertase de l'*Aspergillus niger. Note de MM. **DIDIER BERTRAND** et **ANDRÉ DE WOLF**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La culture de l'*Aspergillus niger* sur milieux très pauvres en zinc entraînant une forte diminution du taux des protéines, on pourrait penser *a priori* que toutes les enzymes ont aussi leurs synthèses diminuées. Le cas de l'invertase montre qu'il n'en est rien, le zinc n'intervenant pas, au moins directement, dans la synthèse de cette enzyme.

Antérieurement nous avons montré que le zinc était nécessaire à la production par l'*Aspergillus niger* de glucose-6-phosphatedéhydrogénase et de 6-phosphategluconiquedéhydrogénase actives [1]. Cet oligo-élément pouvant, soit intervenir dans la synthèse de ces enzymes, soit en être coenzyme. Comme la diminution du taux de zinc dans le milieu de culture entraîne une perte de poids — et plus spécialement une diminution du poids des protéines formées —, on pourrait penser *a priori* que toutes les enzymes ont, de ce fait, leur synthèse réduite. L'invertase va nous prouver qu'il n'en est rien.

On avait déjà cherché à voir l'influence de la teneur en zinc du milieu de culture sur la sécrétion d'invertase par l'*Aspergillus niger* [2], mais le milieu manquant de divers oligo-éléments, et la technique d'extraction suivie [celle de M. Fernbach [3], c'est-à-dire par broyage du thalle et extraction avec de l'eau], ne convient pas ici. Si bien que ces expériences dont les résultats furent peu nets demandaient à être reprises.

Comme pour nos recherches antérieures, nous avons utilisé la même souche d'*Aspergillus niger* d'origine sauvage et conservée par repiquages fréquents sur milieu gélosé. Les cultures sont faites à 34° dans des récipients de silice, renfermant chacun 20 ml de milieu. Ce dernier est à base de saccharose et de nitrate de sodium, comme sources de carbone et d'azote [4]. Le dosage du zinc effectué dans le milieu non purifié, montre qu'il en a de l'ordre de 10 μg/l, quantité restante, assez favorable pour ces essais. Les milieux témoins sont additionnés de 250 μg de zinc par litre, optimum de quantité dans nos conditions de culture. L'ensemencement est fait avec environ 100 000 spores par fiole.

L'invertase a été estimée suivant la technique de E. Fischer et L. Kohtes ([5]), qui consiste à doser le sucre interverti en 3 mn à 25°, en partant d'une solution très récente de saccharose à 2,5 % dans un tampon de pH 4,65. Le sucre interverti formé est dosé par micro-Bertrand ([6]) (il est indispensable de faire un témoin en même temps que la mesure, car la solution acide de saccharose s'hydrolyse avec le temps, si bien que pour de trop faibles quantités d'invertase, les mesures sont aléatoires).

Après essais de diverses méthodes d'extraction, publiées ou non, nous nous sommes arrêtés à celle que nous avons déjà utilisée pour d'autres enzymes ([1]) et qui nous a donné de beaucoup les meilleurs résultats : le thalle rapidement essoré sur papier filtre (sans l'écraser) est mis à congeler à — 15°; après quelques heures, il est broyé au mortier, extrait par deux fois son poids avec un tampon phosphate M/100 de pH 7,5. On centrifuge à 20 000 *g* pour éliminer les débris cellulaires et le culot de centrifugation est traité de nouveau de la même façon. Toutes ces opérations doivent être effectuées à une température d'au plus 4°.

Les protéines sont dosées suivant O. Warbourg et Christian ([7]). Pour éliminer les erreurs accidentelles, on opère statistiquement sur 50 cultures pour les milieux « privés » de zinc et sur 20 pour les témoins.

Voici, à titre d'exemple, les résultats trouvés dans une de nos expériences :

Age des cultures.	Poids sec moyen (mg/culture)		Unités d'invertase par culture		Unités d'invertase par gramme de thalle sec		Unités d'invertase par milligramme de protéine extraite	
	normaux.	carencés.	norm.	caren.	norm.	caren.	norm.	caren.
30 h......	57,0	3,8	15,5	3,45	272	908	2,1	4,9
2 j.......	261,4	11,8	11	17,1	42,3	1450	0,53	4,55
3 j.......	425,8	25,2	< 3	5,4	< 12	214	<0,08	0,32
4 j.......	409,2	23,7	< 1,9	4,1	< 4,6	175	<0,04	0,17

En ce qui concerne le thalle normal, ainsi que l'avait observé M. Javillier ([2]), la 30e heure de culture correspond au maximum de production de l'invertase. Dans le cas du thalle carencé en zinc, ce maximum se produit vers la 48e heure.

Quel que soit le mode d'expression des unités de l'enzyme, il y a toujours plus d'invertase dans les thalles cultivés sur milieu très pauvre en zinc que dans les milieux normaux. D'autre part, contrairement aux résultats antérieurement publiés (résultats dus aux conditions d'extraction), l'invertase disparaît moins vite dans le thalle carencé en zinc que dans le thalle normal. Enfin, le dosage du saccharose restant dans le milieu montre, qu'après 48 h, celui-ci a complètement disparu dans le milieu normal et après quelques heures de plus, dans le milieu témoin. Il n'y a

donc pas de différence sensible à ce point de vue entre les deux thalles. L'invertase étant enzyme induite, il n'est pas surprenant qu'il y en ait un peu plus dans le cas du thalle carencé, peu développé (et où le taux d'enzyme diffusé dans le milieu est nécessairement plus petit) que dans le cas du thalle normal dont la croissance est plus rapide.

Mais ce qui est plus important c'est l'interprétation qu'on peut faire de l'ensemble de ces faits : *le zinc n'intervient pas*, au moins de façon directe, *dans la synthèse de l'invertase*.

(1) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1179.
(2) M. Javillier, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 383.
(3) *Thèse*, Paris, 1890.
(4) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1821; 241, 1955, p. 187; 243, 1956, p. 1924.
(5) *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1123.
(6) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 865.
(7) *Biochem. Z.*, 310, 1941, p. 384.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèses de 3.6-didésoxy-hexoses; détermination de la structure des sucres naturels : abéquose, colitose, tyvelose et ascarylose.* Note (*) de Mme **Claudine Fouquey**, MM. **Edgar Lederer**, **Otto Lüderitz**, Mme **Judith Polonsky**, Mlle **Anne-Marie Staub**, M. **Stephan Stirm**, Mlle **Régina Tinelli** et M. **Otto Westphal**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous rapportons la synthèse du 3.6-didésoxy-D-galactose et du 3.6-didésoxy-D-mannose. Nous montrons que le premier est identique à l'abéquose et le second au tyvelose. Le colitose est l'antipode optique de l'abéquose, l'ascarylose est l'antipode optique du tyvelose.

Au cours des dernières années, nous avons isolé cinq nouveaux sucres naturels $C_6H_{12}O_4$. Quatre de ces sucre à savoir : *l'abéquose* (1), le *tyvelose* (1), (2), le *paratose* (3) et le *colitose* (4) se trouvent dans les polysaccharides des endotoxines de bactéries gram-négatives. Le cinquième, l'*ascarylose*, fait partie de trois glycolipides (les ascarosides A, B et C) isolés des œufs et du tégument de *Parascaris equorum* (5). Après avoir montré que ces sucres étaient des 3.6-didésoxy-hexoses (6), (7) nous avons cherché à établir leur stéréochimie par la synthèse.

La présente Note décrit la synthèse de deux des quatre 3.6-didésoxyhexoses de la série D : ces synthèses ont conduit à la détermination de la structure des quatre sucres naturels : abéquose, colitose, tyvelose et ascarylose.

Synthèse du 3.6-didésoxy-D-galactose (II); structure de l'abéquose. Le 3-désoxy-D-galactose préparé selon F. Weygand et H. Wolz (5) a été trans-

formé en méthylglycoside, puis tosylé. En traitant le 6-mono-tosylate par INa selon R. Allerton et W. G. Overend ([9]), nous avons obtenu le 3.6-didésoxy-6-iodo-D-galactose. Son hydrogénation selon C. A. Grob et D. A. Prins ([10]) a donné le 3.6-didésoxy-D-galactoside de méthyle. Après hydrolyse acide et chromatographie, nous avons obtenu le 3.6-*didésoxy*-D-*galactose* (II) sous forme de sirop, $[\alpha]_D - 3°,2 \pm 0°,6$. La *p*-nitrobiphénylsulfonylhydrazone, $C_{18}H_{21}N_3O_7S$, préparée selon ([11]) fond à 140°.

La réduction de ce sucre (II) par BH_4Na conduit au 3.6-*didésoxy*-D-*galactiol*, F 92-93°, $[\alpha]_D + 51° \pm 2°$, après cristallisation dans l'acétone.

L'identité du 3.6-didésoxy-D-galactose (II) synthétique et de l'abéquose ressort de l'identité des R_f et des $[\alpha]_D$ des sucres libres (tableau I) et de l'absence de dépression des points de fusion de mélange des deux *p*-nitrobiphénylsulfonylhydrazones.

Structure du colitose. — Les chiffres du tableau I indiquent clairement que le colitose est l'antipode optique de l'abéquose, c'est-à-dire qu'il est *identique au* 3.6-*didésoxy*-L-*galactose* (I). L'identité des spectres infrarouges du 3.6-didésoxy-D-galactitol et du colititol ([4]), (son antipode), confirment cette structure.

CHO	CHO	CHO	CHO
HO—CH	HC—OH	HC—OH	HO—CH
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
HC—OH	HO—CH	HO—CH	HC—OH
HO—CH	HC—OH	HO—CH	HC—OH
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
(I)	(II)	(III)	(IV)
3.6-didésoxy-L-galactose (3-désoxy-L-fucose) *colitose*	3.6-didésoxy-D-galactose (3-désoxy-D-fucose) *abéquose*	3.6-didésoxy-L-mannose (3-désoxy-L-rhamnose) *ascarylose*	3.6-didésoxy-D-mannose (3-désoxy-D-rhamnose) *tyvelose*

Synthèse du 3.6-*didésoxy*-D-*mannose* (IV)*; structure du tyvelose.* — Nous avons utilisé comme produit de départ le méthyl 4.6-O-benzylidène 3-désoxy-D-mannoside que nous devons aux Docteurs Pratt et Richtmyer (Bethesda). Après hydrolyse du groupement benzylidène par le chlorhydrate de *p*-nitrophénylhydrazine selon E. Vis et P. Karrer ([12]) nous avons isolé le méthyl 3-désoxy-D-mannoside F 120-123° ([13]). L'action sur ce composé d'une mole de chlorure de tosyle conduit au méthyl 3-désoxy-6-tosyl-D-mannoside que nous avons réduit par $LiAlH_4$.

Le méthyl 3.6-didésoxy-D-mannoside ainsi obtenu est hydrolysé par ClH 0,06 N en 3.6-didésoxy-D-mannose (IV) distillant à 125-150° sous 0,05 mm Hg (température du bain d'air), $[\alpha]_D + 24 \pm 2°$.

La réduction de ce composé par BH_4Na conduit au 3.6-didésoxy-D-mannitol $C_6H_{14}O_4$ qui cristallise dans l'acétone, F 113-115°, $[\alpha]_D - 35 \pm 2°$.

L'identité du 3.6-didésoxy-D-mannose (IV) avec le tyvelose ressort de l'identité des R_f et des $[\alpha]_D$ des sucres libres (tableau I).

TABLEAU I.

		3.6-didésoxy-D-galactose synthétique.	Abéquose.	Colitose.	3.6-didésoxy-D-mannose synthétique.	Tyvelose.	Ascarylose.
Sucre libre	F.	Sirop	Sirop	Sirop	Sirop	Sirop	Sirop
	$[\alpha]_D$.........	—3,2	—3,6	+4	+24 ± 2	+25 ± 2	—25 ± 2
	$R_{Rhamnose}$ (*)...	1,16	1,16	1,16	1,29	1,29	1,29
Hexitol	F (°C).......	92-93	93-94	92-94	113-115	112	114-115
	$[\alpha]_D$.........	+51 ± 2	+54 ± 3	—51 ± 2	—35 ± 2	–	+35 ± 2

(*) Pyridine-butanol-eau (4 : 6 : 3).

Structure de l'ascarylose. — Les chiffres du tableau I indiquent que l'ascarylose est l'antipode du tyvelose comme nous l'avions déjà envisagé antérieurement ([5]), ([7]). *L'ascarylose est donc le* 3.6-*didésoxy*-L-*mannose* (III); cette structure est confirmée par l'identité des spectres infrarouges de l'ascarylitol ([7]) et du 3.6-didésoxy-D-mannitol (son antipode).

Confirmation immunologique de l'identité des sucres synthétiques et naturels. — Nous avons montré le rôle prépondérant joué par les 3.6-didésoxy-hexoses dans la spécificité de certains motifs antigéniques des polyosides des Salmonelles ([4]), ([14]). L'abéquose inhibe la précipitation de certains anticorps, présents dans un sérum anti *S. paratyphi* B, par le polyoside homologue (oxydé par IO_4H). Le tyvelose inhibe la précipitation de certains anticorps présents dans un sérum anti *S. typhi* par le polyoside correspondant (oxydé par IO_4H). Ces inhibitions sont strictement spécifiques : la précipitation des anticorps par un polyoside ne peut être inhibée que par le 3.6-didésoxy-hexose qu'il contient et par aucun des autres isomères. Les résultats ci-dessous confirment que l'*abéquose est identique au* 3.6 *didésoxy*-D-*galactose* et que le *tyvelose est identique au* 3.6-*didésoxy*-D-*mannose* (tableau II).

TABLEAU II.

Anticorps utilisés.	% d'inhibition observé avec	
	Abéquose.	3.6-didésoxy-D-galactose.
Anticorps anti *S. paratyphi* B.........	53	56
	Tyvelose.	3.6-didésoxy-D-mannose.
» » *S. thyphi*...............	57	68

(*) Séance du 14 avril 1958.
(1) O. Westphal, O. Lüderitz, I. Fromme et N. Joseph, *Angew. Chem.*, 65, 1953, p. 555.
(2) G. Pon et A. M. Staub, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 1132.
(3) D. A. L. Davies, I. Fromme, O. Lüderitz, A. M. Staub et O. Westphal, *Nature*, 181, 1958, p. 822.
(4) O. Lüderitz, A. M. Staub, S. Stirm et O. Westphal, *Biochem. Z.*, 1958 (sous presse).
(5) C. Fouquey, J. Polonsky et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 101.
(6) I. Fromme, K. Himmelspach, O. Lüderitz et O. Westphal, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 643.
(7) C. Fouquey, J. Polonsky et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958 (sous presse).
(8) F. Weygand et H. Wolz, *Ber.*, 85, 1952, p. 259.
(9) R. Allerton et W. G. Overend, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1483.
(10) C. A. Grob et D. A. Prins, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 840.
(11) O. Westphal, H. Feier, O. Lüderitz et I. Fromme, *Biochem. Z.*, 326, 1954, p. 139.
(12) E. Vis et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 378.
(13) G. N. Richard, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4511.
(14) A. M. Staub et R. Tinelli, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, Sup. p. 65.

(*Dr. A. Wander Forschungs Institut, Freiburg-Zähringen.
Institut de Biologie physicochimique et Institut Pasteur, Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Action de la ribonucléase sur les échanges ioniques (potassium) d'organes isolés.* Note de MM. **Joseph Stolkowski** et **Alain Reinberg**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La ribonucléase, agissant sur des cellules animales vivantes, les appauvrit en potassium. Les modalités de cette action suggèrent l'existence d'une liaison entre le potassium et les acides ribonucléiques polymérisés.

Conditions expérimentales. — Nous opérons surtout sur des cœurs d'*Helix aspersa* (Müll.), placés par groupes de 10 ou 20 en milieu de Cardot (1), (2); la solution est tamponnée à l'aide de bicarbonate de sodium et de soude, en présence ou en l'absence de phosphate monosodique, ou à l'aide de tris[tri-(hydroxyméthyl-aminométhane)] à pH 7,2 en général.

L'enzyme utilisée est de la ribonucléase (RN-ase) préparée suivant Mac Donald (3) ou de la ribonucléase cristallisée Worthington, chauffées à 70° pendant 20 mn, pour supprimer toute activité protéolytique. Les solutions traitées contiennent 150 μg/ml d'enzyme. Les temps d'action sont de 1 h 30 mn à 2 h; exceptionnellement ils sont prolongés au-delà de 10 h.

Les solutions témoins ne contiennent pas de sulfate de salmine, de lysosyme cristallisé, ni d'uréase (extrait de farine de Soja), composés que l'on peut utiliser comme témoins de la RN-ase : nous avons en effet constaté que ces substances ne modifient pas la teneur en potassium des préparations.

Le potassium et le sodium sont dosés au photomètre à flammes après extraction des tissus par l'acide nitrique 0,75 N pendant 24 h. Les mouvements « d'entrée » et de « sortie » du potassium des cellules ont été étudiés à l'aide de radio-potassium ^{42}K.

Résultats. — Le tableau I montre clairement que la *ribonucléase appauvrit les cellules en potassium.*

TABLEAU I.

Variations de la teneur en potassium (milliéquivalents pour 1 000 g *de substance fraîche) de cœurs isolés d'*Helix aspersa *soumis à l'action de la ribonucléase* = 150 μg/ml, *pendant* 120 mn. *Milieu de Cardot.*

	pH 7,2.			pH 8,2.		
	m.	σ_m.	*n.*	*m.*	σ_m.	*n.*
Témoins...............	59,4	0,68	70	62,0	0,86	25
Traités.................	54,0	0,75	59	57,2	1,01	25

Les variations simultanées de la teneur en sodium sont irrégulières et ne sont pas significatives; par ailleurs, celles de l'hydratation cellulaire en présence de RN-ase sont trop faibles pour rendre compte des variations observées sur le potassium.

Dans certaines séries d'essais (exceptionnellement) nous n'avons pas observé d'effet de la RN-ase. La concentration de 150 μg/ml utilisée ne semble pas être en cause, car dans d'autres essais, la RN-ase à 20 ou 80 μg/ml se révélait efficace. Statistiquement, l'appauvrissement en potassium est de 9,5 % environ.

Nous avons retrouvé un appauvrissement comparable sur les glandes séricigènes des chenilles de *Galleria mellonella* (L.), les glandes salivaires d'*Helix aspersa*, des leucocytes humains, des coupes de foie de cobaye.

L'enregistrement graphique de l'activité automatique spontanée de cœurs isolés d'*Helix aspersa* met en évidence, sous l'influence de la ribonucléase après 10 à 20 mn d'action, des perturbations comparables à celles que produit un appauvrissement en potassium (diminution de l'amplitude et de la fréquence des contractions). L'étude des échanges de potassium entre cellules traitées et milieu montre que l'appauvrissement observé résulte à la fois : 1° d'une accentuation de la sortie; 2° d'un ralentissement de l'entrée.

En élevant le pH des solutions de 7,2 à 8,2, on atténue plus ou moins la sortie, mais l'*inhibition de l'entrée du potassium n'est en rien affectée.*

Nous avons dosé les acides ribonucléiques (ARN) des préparations en utilisant la méthode de Ogur et Rosen, modifiée par Steinert [4] : on trouve *autant* d'ARN polymérisé dans les cœurs traités que dans les cœurs témoins. Il en est de même dans tous les cas où l'on modifie le milieu en faisant varier le pH, la température, la concentration en potassium (variations

du rapport K/Na), la pression osmotique. Il semble cependant que la pression osmotique, et *elle seule* puisse influencer la teneur de ces tissus en ARN polymérisé en l'absence de RN-ase.

Par contre, si l'on opère sur des coupes de foie de cobaye, l'appauvrissement en K sous l'action de la RN-ase s'accompagne d'une diminution très nette de la teneur des coupes en ARN polymérisé (*cf.* tableau II).

Tableau II.

Variations de la concentration en K *et* ARN *polymérisé dans des coupes de foie de cobaye soumises à l'action de la* RN-ase, *pendant* 150 mn. *Milieu de Tyrode phosphaté et glucosé, à* 38°, *oxygéné*; pH 7,4.

	Blancs.			Témoins.			Traités RN-ase 150 µg/ml.		
	m.	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.	*m.*	*n.*	σ_m.
K (mEquiv. pour 1 000 g poids frais)	78	10	1,7	57,9	10	1,8	52,5	9	1,9
ARN (µM de phosphore par g poids sec délipidé)	46,6	4	1,6	46,5	6	1,2	38,1	6	1

m, moyenne; *n*, nombre d'échantillons; σ_m, erreur standard de la moyenne.

Interprétation. — J. Brachet ([5]) a déjà signalé que la ribonucléase, agissant sur les cellules vivantes, pouvait avoir une influence physiologique sans qu'on puisse pour autant détecter dans certains cas un appauvrissement en ARN, alors que dans d'autres (foie notamment) la diminution est nette.

J. Brachet propose deux hypothèses pour interpréter les résultats du premier type : formation d'un complexe entre la RN-ase et l'ARN intracellulaire ou *remaniement de la structure de certains* ARN. Il nous paraît que cette dernière hypothèse est de nature à éclairer l'ensemble de nos observations : en ce qui concerne l'accentuation de la sortie des ions K^+, on peut admettre qu'elle résulte de leur déplacement par les ions H^+ ([1]), ([2]), libérés dans la cellule au cours du « remaniement » (cas des cœurs) ou de la dépolymérisation effective des ARN (cas du foie de cobaye), sous l'influence de la RN-ase.

En ce qui concerne l'inhibition de l'entrée on peut l'interpréter en admettant qu'il existe une liaison entre une partie du potassium intracellulaire et l'ARN polymérisé ou en voie de polymérisation. En effet, cette liaison, « complexant » des ions K^+, modifierait l'équilibre ionique et provoquerait un appel de potassium vers l'intérieur de la cellule. Par son action sur les ARN, la ribonucléase inhiberait ce processus.

Cette conception diffère de celle de Lansing et Rosenthal ([6]) pour qui

l'entrée des ions Ca^{++} dans les cellules d'*Elodea Canadensis* est due à la formation d'un complexe entre ces ions et les ARN de la seule membrane cellulaire.

(1) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Ann. Endocrin.*, 17, 1956, p. 137-159.
(2) A. Reinberg et J. Stolkowski, *Ann. Endocrin.*, 18, 1957, p. 681-705.
(3) Mac Donald, *J. Gen. Physiol.*, 32, 1948, p. 39-42.
(4) M. Steinert, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 549.
(5) J. Brachet, *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 27, 1955, p. 146-159.
(6) A. I. Lansing et T. B. Rosenthal, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 40, 1952, p. 337.

CANCÉROLOGIE. — *Cancers du nickel et complexes histamine-sels de nickel.*
Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

L'histamine se complexe avec les sels de nickel, phénomène mis en évidence par la méthode des variations continues de P. Job. L'application de nickel faisant apparaître le cancer au lieu même du dépôt, la formation de tels complexes expliquerait la naissance de ces tumeurs.

Dans un travail précédent, nous avons établi que le thallium forme un complexe avec l'histamine (1) et, dans une étude parallèle, on a observé que des applications de sel de thallium provoquent la destruction des terminaisons nerveuses (2) et entraînent parfois des cancers (3).

Nous avons également montré que l'argent s'associait à l'amine (4) et, par ailleurs, des cancers apparaissent nombreux lorsque le métal est inséré dans la paroi abdominale de rats (5).

Nous sommes loin, cependant, de considérer que tout sel minéral susceptible de s'associer à l'histamine précède invariablement l'apparition du cancer étant donné les différents caractères de solubilité, de diffusibilité et de stabilité des systèmes en contact. Ainsi, de nombreux auteurs ont relevé que certains métaux pouvaient, mais dans des conditions déterminées, provoquer des cancers. Nous relevons quelques noms [(6) à (10).]

Le nickel, en particulier, a fait l'objet d'études poussées [(11) à (14)]. Dans une série d'expériences remarquables (14), l'auteur démontre que le métal administré par injections intraveineuses et dispersé dans tout l'organisme n'est pas cancérigène, tandis que des applications prolongées de nickel métallique produisent le cancer au lieu même du dépôt. Le métal était enrobé de gélatine, la gélatine étant elle-même dans une solution isotonique de chlorure de sodium. Le véhicule seul s'est révélé sans action au lieu même de l'application et l'auteur a, de plus, utilisé un autre véhicule. Cette activité du nickel se manifeste chez les rats, chez les

lapins et non chez les souris; ceci prouve, déclare l'auteur, qu'il y a bien là un cancer du nickel avec un certain caractère de spécificité et non l'hypothétique irritation d'un métal quelconque.

D'autre part, des cancers se sont développés nombreux en Norvège et au Canada chez des ouvriers qui purifient le métal ([15]).

Nous inspirant de ces considérations et prévoyant que, peut-être, la formation d'un complexe avec une autre amine nerveuse qui influence la différenciation cellulaire expliquerait la naissance de tumeurs au lieu même du dépôt, nous avons étudié les systèmes sels de $nickel^{+}$-histamine en phase aqueuse.

L'amine a été mise en contact avec le chlorure, le nitrate et le sulfate de nickel. Nous avons fait l'étude dans l'ultraviolet, par la méthode des variations continues appliquées à l'absorption lumineuse selon P. Job ([16]). L'examen des solutions équimoléculaires prises à volume constant révèle un écart très net à la loi d'additivité indépendamment de la longueur d'onde choisie et de la concentration utilisés et ceci pour les trois systèmes considérés. Cet écart est maximum pour le mélange contenant 2 mol d'histamine et 1 mol de sel métallique.

L'étude a été faite aux concentrations suivantes :

— pour le chlorure de nickel, M/10, M/50, M/200, M/500;

— pour le nitrate de nickel, M/10, M/20, M/50, M/100;

— pour le sulfate de nickel, M/5, M/10, M/20. Dans ce cas, un louche apparaît, puis un précipité pour les mélanges dont la dilution est supérieure à M/40; ce phénomène trouvera une explication dans les lignes qui suivent. Les longueurs d'onde utilisées varient entre 2 450 et 2 600 Å.

On observe, de plus, un déplacement de bandes de la façon suivante :

Chlorure de nickel M/10.	Mélange M/10 à 66 % d'histamine.
M : 3 950 Å	M : 3 540-3 580 Å
M : 6 900 à 7 100 Å	M : 5 700-5 800 Å

Les déplacements sont du même ordre pour les mélanges $(NO_3)_2$ Ni-Hi, et (SO_4) Ni-Hi faits dans les mêmes conditions. Il est bien probable que le complexe sel de Ni-$(Hi)_2$ apparaît.

L'étude des solutions non équimoléculaires donne, pour le calcul de la constante K de dissociation, différentes valeurs. Un résultat analogue avait été trouvé par P. Job dans l'étude des complexes sel de nickel-ammoniac ([16]). Du fait de cette particularité, il a paru utile d'opérer à force ionique constante et nous avons introduit ClNa dans le mélange aqueux (Cl_2Ni, Hi) afin d'amener à 0,2 la force ionique. On trouve des maximums beaucoup plus accusés mais toujours au même point. Nous

reproduisons les valeurs obtenues dans le cas du chlorure de Ni pour :

$$K = \frac{p\Gamma^2[(p+2)x-2]^3}{(p-1)^2(2-3x)} \quad (^{16}).$$

Γ.	P.	x.	K.
1/10	1/20	0,8	$6,4.10^{-5}$
1/50	5	0,45	$1,9.10^{-3}$
1/500	50	0,2	$1,7.10^{-3}$
1/100	10	0,3	$7,7.10^{-5}$

Les valeurs de K sont du même ordre pour le système $(NO_3)_2$ Ni-Hi, la discordance se vérifie donc.

Pour le système (SO_4) Ni-Hi, la présence d'un louche dans les solutions diluées interdit de faire l'étude des solutions non équimoléculaires sur une échelle suffisante.

La formation d'un précipité, dans certains cas seulement, et la multiplicité des valeurs observées pour K permettent de croire que l'histamine comme l'ammoniac [(16)-(17)] forme, avec les sels de Ni, plusieurs complexes en solution aqueuse.

Comme dans l'ultraviolet, les variations continues appliquées au pH laissent prévoir le complexe sel Ni^{++}-$(Hi)_2$. La courbe présente une inflexion très nette pour les mélanges équimoléculaires (M/5, M/20, M/100) contenant 66 % d'histamine.

On peut conclure à la rencontre histamine-nickel. Ainsi l'histamine, une fois captée par le métal, l'équilibre des neurones est-il perturbé.

Par ailleurs, il est curieux de relever que le plomb ne donne pas, observé dans les mêmes conditions que le nickel, de complexes solubles avec l'histamine. Or, le plomb s'est révélé absolument inactif comme cancérigène à de très nombreux expérimentateurs qui l'ont administré de façons multiples et, en particulier, par application sur la peau [(18) à (21)].

Cette étude sera poursuivie et d'autres métaux seront examinés tant sur le plan physicochimique que sur celui de la Biologie, mais, déjà, l'affinité de l'amine nerveuse pour les substances cancérigènes organiques semble se vérifier pour les substances cancérigènes minérales.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1190.

(2) C. Champy et S. Hatem, *C. R. Soc. Biol.*, 1957 (sous presse).

(3) J. Tharanne, *Thèse Médecine*, Paris, 1957.

(4) S. Hatem, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1018.

(5) B. S. Oppenheimer, P. Oppenheimer, I. Danishegsky et A. P. Stout, *Cancer Research Chicago*, 16, n° 5, juin 1956, p. 439-441.

(6) J. K. Narat, *J. Cancer Research*, 9, 1925, p. 1935-1947.

(7) L. I. Fallin et K. E. Cromzewa, *Amer. J. Cancer*, 36, 1939, p. 233-236.

(8) H. R. Schinz et E. Uehlinger, *Z. Krebsforsch.*, 52, 1942, p. 425-437.

(9) J. M. Barnes, F. A. Denz et H. A. Sissons, *Brit. J. Cancer*, 4, 1950, p. 412-422.
(10) W. C. Hueper, J. H. Zuefle, A. M. Link et M. G. Johnson, *J. Nat. Cancer Inst.*, 13, 1952, p. 291-305.
(11) P. J. Hanzlik et E. Presho, *J. Pharmacol. et Exp. Therap.*, 21, 1923, p. 145.
(12) H. Burrows et E. Boyland, *Amer. J. Cancer*, 32, 1938, p. 367.
(13) W. C. Hueper, *Texas Rep. Biol. et Méd.*, 10, 1952, p. 167-186.
(14) W. C. Hueper, *J. Cancer Inst.*, 16, n° 1, août 1955.
(15) G. P. Barnett, *Annual Report of the Chief Inspector of Factories for the Year* 1948, London; Her Majesty's Stationery Office, 1949.
(16) P. Job, *Ann. Chim.*, 10e série, OX, mars-avril 1928.
(17) Mlle de Vijs, *Recueil Trav. Chim.*, 44, 1925, p. 663.
(18) A. Risi, *Arch. Intern. de Pharmacodyn. et de Pharm. thérap.*, 17, 1937, p. 118-127.
(19) A. Haddow, C. M. Scott et J. D. Scott, *Proc. Roy. Soc. London*, B, 122, 1937, p. 477-507.
(20) A. Hadoow et Russell, *Amer. J. Cancer*, 29, 1937, p. 363-366.
(21) L. Jecklin, Bleistaub et Lungenkrebs, *Schweiz med. Wschr.*, 86, n° 31, 1956, p. 891-892.

(*Laboratoire du C. N. R. S.*, 21, *rue de l'École-de-Médecine.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1958.

(*Suite.*)

Bile peritonitis an experimental study in rabbits, by LARS THORÉN, in *Acta chirurgica scandinavica Supplementum* 230. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Project Rand-Dynamic Programming, by RICHARD BELLMAN. Santa Monica, Cal., The Rand Corporation, 1956; 1 vol. 23,5 cm.

Centenaire de la naissance de Émile Picard. Paris, s. d.; 1 vol. 22,5 cm.

Théorie mathématique des phénomènes électrodynamiques uniquement déduite de l'expérience, par ANDRÉ-MARIE AMPÈRE. Nouveau tirage augmenté d'un avant-propos de EDMOND BAUER. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1958; 1 vol. 24 cm.

Temps, espace, matière. Leçons sur la théorie de la relativité générale, par HERMANN WEYL. Traduites sur la quatrième édition allemande par GUSTAVE JUVET et ROBERT LEROY. Nouveau tirage augmenté de Commentaires par GEORGES BOULIGAND. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1958; 1 vol. 24 cm.

Johann Heinrich Merck und sein Bekenntnis zur französischen Revolution (I und II. Teil), von HERMANN BRÄUNING-OKTAVIO. Weimar, Arion Verlag, 1957; 2 fasc. 24 cm.

Haut-Commissariat de la République en A. O. F. Service de géologie et de prospection minière, feuilles : *Conakry-E* et *Conakry-O*, au 1/500 000e, par LOUIS DELAIRE. 2 pl. 60 × 54 cm.

Les réflexes barorécepteurs d'origine vasculaire, par CORNEILLE HEYMANS, in *C. R. du II*^{e} *Congrès international d'Angéiologie.* Fribourg, 1955; 1 tirage à part 24 cm.

Method for administering micromicellar aerosols to guinea-pig isolated, by L. DAUTREBANDE, A. L. DELAUNOIS, CORNEILLE HEYMANS, in *Proceedings of the Physiological Society* 2-3 novembre 1956, *Journal of Physiology*, 135; 1 feuille 24 cm.

Extraits des *Archives internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie*, publiées par CORNEILLE HEYMANS. Vol. CVII, fasc. III-IV, 1956. *Action du sarin sur le poumon isolé et perfusé de cobaye*, par B. K. BHATTACHARYA et A. POCHET. *Carotyd sinus baroreceptors and adrenaline hypertension*, by CORNEILLE HEYMANS, A. F. DE SCHAEPDRYVER, THEODORE O. KING. Vol. CIX, fasc. I-II, 1957 : *Action of Drugs on Pulsatory expansion of the carotid sinus carotide artery*, by CORNEILLE HEYMANS, A. L. DELAUNOIS, A. LUIGI ROVATI. Vol. CX, fasc. I, 1957 : *The effect of sodium nitrite and barium chloride on the carotid sinus reflex and blood pressure*, by A. LUIGI ROVATI, E. POULSEN,

THEODORE O. KING. *The Antagonism of 5-hydroxytryptamine pneumoconstriction*, par THEODORE O. KING. *The effects of anticholinesterase drugs on the isolated guinea-pig lung*, by THEODORE O. KING, EMIL POULSEN, LUIGI A. ROVATI. Vol. CX, fasc. II-III, 1957 : *Action neutralisante, protectrice et prophylactique d'aérosols pneumo-dilatateurs vis-à-vis d'aérosols pneumoconstructeurs* (*substances pharmacologiques et poussières*), par L. DAUTREBANDE, A. L. DELAUNOIS, CORNEILLE HEYMANS. Vol. CX, fasc. IV, 1957 : *Pharmacological Actions on the carotid sinus baroreceptors in arterial hypertension*, by G. MATTON. Vol. CXI, fasc. III, 1957. *Factors determining the intra-pulmonary distribution of intravenously injected emboli in the dog*, by R. VERBEKE. Vol. CXII, fasc. III-IV, 1957 : *Action of chlorpromazine on the vagal cardio-inhibitory center*, avec résumé, by G. R. DE VLEESCHHOUWER, THEODORE O. KING, EMIL POULSEN, A. LUIGI ROVATI. Vol. CXIII, fasc. I-II, 1957 : *Pharmacological effects of bicarnésine on flow and composition of thoracic duct lymph in dogs* avec résumé, by A. F. DE SCHAEPDRYVER, G. R. DE VLEESCHHOUWER. Vol. CXIII, fasc. III-IV, 1958 : *Influence du disulfiram* (*Antabus*) *sur le métabolisme de l'alcool éthylique marqué chez la souris*, par H. CASIER, H. POLET. Bruxelles, Office international de Librairie; 12 fasc. 24,5 cm.

(*A suivre.*)

TABLE DES ARTICLES

N° 16.

Séance du **21** Avril **1958**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

DÉSIGNATIONS.

PLIS CACHETÉS.

CORRESPONDANCE.